

**МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
МІСЬКОГО ГОСПОДАРСТВА імені О. М. БЕКЕТОВА**

Т. Д. ПАНАЙОТОВА

**КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ
З ДИСЦИПЛІНИ
"ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ"
Модуль 1**

*(для студентів 1-2 курсів денної та заочної форм навчання напряму підготовки
6.040106 – Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване
природокористування)*

Харків
ХНУМГ ім. О. М. Бекетова
2015

Панайотова Т. Д. Конспект лекцій з дисципліни "Хімія з основами біогеохімії". Модуль 1 (для студентів 1 – 2 курсів денної та заочної форм навчання напряму підготовки 6.040106 – Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване природокористування) / Т. Д. Панайотова; Харків. нац. ун-т міськ. госп-ва ім. О. М. Бекетова. – Харків : ХНУМГ ім. О. М. Бекетова, 2015. – 109 с.

Автор: Т. Д. Панайотова

Рецензент: к.х.н., доц. О. О. Мураєва

Рекомендовано кафедрою хімії, протокол № 3 від 24.10.2013

ЗМІСТ

Вступ	5
Тема 1 Основні поняття і закони хімії	6
1.1 Атом, молекула, хімічний елемент, кількість речовини	6
1.2 Основні закони хімії	10
1.3 Газові закони	15
Тема 2 Періодичний закон Д. І. Менделєєва	16
2.1 Будова атома	16
2.1.1 Уявлення про складність структури атома	16
2.1.2 Корпускулярно – хвильова двоїстість електрона	18
2.1.3 Характеристика атомних орбіталей за допомогою квантових чисел ..	19
2.1.4 Електронні формули. Багатоелектронні атоми	21
2.2 Вплив електронної будови атомів на властивості елементів	24
2.2.1 Періодичний закон і періодична система хімічних елементів	24
2.2.2 Періодична зміна властивостей хімічних елементів	25
Тема 3 Хімічний зв'язок	27
3.1 Ковалентний зв'язок	27
3.1.1 Механізм утворення і властивості ковалентного зв'язку. Гібридизація атомних орбіталей	27
3.2 Йонний зв'язок. Водневий зв'язок	32
Тема 4 Енергетика хімічних процесів	33
4.1 Основні поняття термодинаміки	33
4.2 Закон Гесса	35
4.3 Ентропія. Енергія Гіббса та напрямленість процесів	36
Тема 5 Хімічна кінетика і хімічна рівновага	37
5.1 Поняття про швидкість хімічних реакцій	37
5.2 Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин, температури, наявності каталізаторів	37
5.3 Хімічна рівновага	40
Тема 6 Фізико-хімічні процеси у розчинах	41
6.1 Розчини	41
6.1.1 Загальні уявлення про дисперсні системи	41
6.1.2 Характеристика розчинів. Фізична і хімічна теорія розчинів. Процес їх утворення	42
6.1.3 Способи вираження концентрації розчиненої речовини	44
Тема 7 Властивості розбавлених розчинів неелектролітів	47
7.1 Тиск пари над розчином	47
7.2 Температури кипіння і замерзання розчинів	48
7.3 Осмос. Осмотичний тиск у розчині	50
Тема 8 Розчини електролітів	51
8.1 Електролітична дисоціація	51
8.2 Рівновага в розчинах слабких електролітів. Ступінь і константа електролітичної дисоціації	55

8.3 Колігативні властивості розбавлених розчинів електролітів	57
8.4 Особливості розчинів сильних електролітів	57
8.5 Добуток розчинності	59
8.6 Дисоціація води. Водневий показник (рН). Кисотно-основні індикатори. Буферні розчини	61
8.7 Гідроліз солей	64
Тема 9 Окисно-відновні реакції	69
9.1 Ступінь окиснення елементів	69
9.2 Загальні поняття про окисно-відновні реакції	71
9.3 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій	72
9.4 Типи окисно-відновних реакцій	74
Тема 10 Загальні властивості металів	74
10.1 Порівняльна характеристика металів головних і побічних підгруп . . .	74
10.2 Класифікація металів	75
10.3 Хімічні властивості металів	77
Тема 11 Основи електрохімії	80
11.1 Окисно-відновні електродні потенціали. Рівняння Нернста	80
11.2 Гальванічні елементи	82
11.3 Корозія металів. Захист від корозії	85
Тема 12 Неметали. Галогени і халькогени. Нітроген і Фосфор. Природні і антропогенні сполуки наведених елементів в контексті екологічних проблем	89
12.1 Загальна характеристика галогенів	89
12.2 Халькогени, Нітроген і Фосфор	91
12.3 Антропогенні забруднення атмосфери	93
12.4 Сполуки карбону. Класифікація, номенклатура та ізомерія органічних сполук. Характерні властивості типових представників. Екологічна небезпека органічних сполук як потенційних поллютантів довкілля	96
Список джерел	109

ВСТУП

Хімія – це наука про речовини і закони їх перетворення. Об'єктом вивчення в хімії є хімічні елементи і їх сполуки. Хімія вивчає склад і будову речовин, умови і методи перетворення одних речовин в інші тощо.

Хімію можна назвати наукою про якісні зміни речовин, які проходять під впливом змін кількісного складу. Роль хімії в практичній діяльності людини дуже велика. Немає галузей промисловості і діяльності людини не зв'язаних з використанням хімії. Хімічні реакції є основою технологічних процесів у багатьох галузях народного господарства таких як металургійна, енергетика, легка промисловість, будівництво, сільське господарство, медична, харчова промисловість, електроніка.

Розвиток промисловості та транспорту, проникнення людини в космос, інтенсифікація сільського господарства (використання добрив, засобів захисту рослин), перевезення нафтопродуктів, заховання небезпечних речовин на дні морів та океанів, а також відходів атомних електростанцій, випробування ядерної зброї – все це джерела глобального і зростаючого забруднення довкілля – землі, води, повітря. У біосфері постійно перебуває близько одного мільйона різних хімічних сполук антропогенного походження – оксиди Карбону, Сульфуру, Нітрогену, озон, метали (свинець, кадмій, берилій, ртуть тощо) та їх сполуки, органічні речовини (вуглеводні, хлоро-, фосфоро-, нітропохідні), радіоактивні та тверді речовини (сажа, пил, пісок, попіл), гербіциди, пестициди, нітрати, а також продукти взаємодії всіх цих речовин під впливом сонячного світла, які є більш токсичними, ніж вихідні.

Хімія та екологічні проблеми взаємозв'язані. Поверхневий погляд на їх зв'язок може призвести до висновку, що ці проблеми викликані саме хімією. Але хімічна промисловість посідає не перше місце у забрудненні довкілля, поступаючись перед металургією, теплоенергетикою, транспортом. Окрім того, хімічні знання та технології відіграють мало не головну роль у розв'язанні екологічних проблем незалежно від джерела їх виникнення. Головними напрямками вивчення та розв'язання проблем збереження та охорони довкілля за допомогою хімії є: моніторинг довкілля; токсикологічні дослідження, зокрема оцінка канцерогенної та мутагенної активності хімічних сполук; створення мало- і безвідхідних виробництв, енерго- і ресурсозберігаючих технологій; очищення та переробка стічних вод, відхідних та вихлопних газів, твердих відходів; конверсія зброї; хімічні катастрофи та хімічна безпека; поведінка та розподіл хімічних сполук в екосистемах (регіональний рівень), атмосфері, гідросфері; глобальні біогеохімічні цикли елементів і хімічна стійкість біосфери.

Роль хімії в охороні повітряного басейну та водойм полягає не тільки в знищенні та очищенні відходів, але й у перебудові технологічних процесів, тобто в створенні безвідхідних технологій.

Тема 1 Основні поняття і закони хімії

1.1 Атом, молекула, хімічний елемент, кількість речовини

Всі хімічні реакції відбуваються у відповідності до основних понять і законів хімії. Теоретичною основою сучасної хімії є атомно-молекулярне вчення, головні положення якого такі:

1. Речовини складаються з молекул, які перебувають у постійному русі й між ними існує взаємне притягання і відштовхування;
2. Молекули складаються з атомів, які мають певні розміри та масу і під час хімічних реакцій не зазнають якісних змін;
3. Молекули різних речовин відрізняються між собою складом, розмірами, фізичними та хімічними властивостями;
4. Під час хімічної реакції відбувається зміна складу молекул і перегрупування атомів, унаслідок чого утворюються молекули нових сполук.

Основними поняттями атомно-молекулярного вчення є: атом, молекула, хімічний елемент, проста речовина, складна речовина.

Атом – це найменша хімічно неподільна електронейтральна частинка хімічного елемента, яка зберігає його хімічні властивості.

Атом – реально існуюча частинка, що характеризується певною масою, розмірами, складом. Радіуси атомів становлять близько 10^{-10} м.

До складу атома входять протони, нейтрони і електрони. Протони і нейтрони утворюють ядро атома, радіус якого становить $\approx 10^{-14}$ м, тобто в 10000 разів менший за радіус атома. Ядерні частинки (позитивно заряджені протони та нейтральні нейтрони) називають *нуклонами*. Електрони утворюють електронну оболонку, розміри якої визначають розміри атома. Позитивний заряд ядра, який відповідає числу протонів, повністю компенсується негативним зарядом електронної оболонки, що визначається числом електронів. Тому *атом електронейтральний*. Атоми зберігаються під час хімічних реакцій (не зникають і не утворюються знову); атоми руйнуються під час ядерних реакцій.

Кількісними характеристиками атома є заряд ядра та відносна атомна маса A_r . Заряд ядра атома чисельно дорівнює порядковому номеру елемента в періодичній системі (закон Мозлі – Г. Мозлі вдалося виміряти заряд атомного ядра за допомогою рентгенівських променів. Саме в заряді ядра полягає основна відмінність між атомними ядрами різних елементів. Г. Мозлі назвав заряд ядра порядковим номером елемента).

Атоми, що мають однаковий заряд ядра, належать певному хімічному елементу.

Маси протона і нейтрона практично однакові, а маса електрона у 1836 разів менша, тому *уся маса атома фактично зосереджена в його ядрі*.

Абсолютні маси атомів дуже малі: маса атома найлегшого елемента (Гідрогену) становить $1,67 \cdot 10^{-27}$ кг, а маса атома одного з найважчих елементів (Плумбуму) – $3,4 \cdot 10^{-25}$ кг. Оперувати такими величинами незручно, тому в розрахунках використовують не абсолютні, а відносні значення мас атомів.

Молекула – це найменша частинка речовини, яка здатна до самостійного існування і зберігає хімічні властивості цієї речовини.

Молекула складається з атомів, що в певній послідовності з'єднані між собою хімічними зв'язками. Склад молекули описується хімічною формулою. До складу молекул може входити різне число атомів, наприклад, молекули газів (крім інертних) в основному складаються з двох атомів (H_2, O_2, N_2, Cl_2), а молекули білків – з сотень тисяч атомів. Розміри молекул становлять $10^{-10} - 10^{-7}$ м. Маса окремої молекули теж має дуже мале значення. Так, маса молекули води дорівнює $2,990 \cdot 10^{-26}$ кг. Тому в розрахунках використовують не абсолютні, а відносні значення молекулярних мас.

Хімічний елемент – це вид атомів з однаковим зарядом ядра. Маса ядра атома хімічного елемента може бути різною, в залежності від кількості нейтронів в ньому. Сукупність атомів елемента з однаковою масою називається нуклідом (нуклід – загальна назва атомних ядер і атомів), а атоми одного елемента з різними масами (тобто різною кількістю нейтронів в ядрі атома) називаються ізотопами. Атоми даного хімічного елемента відрізняються від атомів інших елементів величиною заряду ядра, кількістю та характером розміщення електронів навколо ядра, розмірами і хімічними властивостями. У нейтрального атома число електронів на електронних оболонках дорівнює заряду ядра. Кількість атомів хімічного елемента не змінюється в процесі перебігу хімічної реакції. Для перетворення атома одного хімічного елемента в інший необхідні ядерні реакції. Зокрема, за допомогою ядерних реакцій отримують нові хімічні елементи, які не існують в природі. Нині відомо 118 хімічних елементів, з них 89 виявлені в природі, а інші отримані штучно в результаті ядерних реакцій.

Кожний елемент має назву і символ. Хімічний символ означає, по-перше, назву елемента, по-друге, – один атом цього елемента при записах формул хімічних реакцій. Останнім часом відповідно до Державного стандарту України (ДСТУ 2439-94) українські назви хімічних елементів вживаються як похідні від латинських назв (табл. 1). Вони записуються з великої літери на відміну від назв простих речовин і атомів, наприклад: Гідроген H, Карбон C, Оксиген O, Нітроген N – елементи; водень H_2 , вуглець C, кисень O_2 , азот N_2 – прості речовини чи атоми.

Таблиця 1 – Назви деяких хімічних елементів

Хімічний символ	Вимова хімічного символу	Українська назва	
		хімічного елемента	простой речовини чи окремого атома
<i>Ag</i>	Аргентум	Аргентум	срібло
<i>As</i>	Арсенікум	Арсен	арсен, миш'як
<i>Au</i>	Аурум	Аурум	золото
<i>Bi</i>	Вісмут	Бісмут	бісмут
<i>C</i>	Це	Карбон	вуглець
<i>Cl</i>	Хлорум	Хлор	хлор
<i>Cu</i>	Купрум	Купрум	мідь
<i>F</i>	Флуорум	Флуор	фтор

Хімічний символ	Вимова хімічного символу	Українська назва	
		хімічного елемента	простой речовини чи окремого атома
Fe	Ферум	Ферум	залізо
H	Аш	Гідроген	водень
Hg	Гідраргірум	Меркурій	ртуть
Mn	Манган	Манган	марганець
N	Ен	Нітроген	азот
Ni	Нікель	Нікель	нікель
O	О	Оксиген	кисень
P	Пе	Фосфор	фосфор
Pb	Плюмбум	Плюмбум	свинець
S	Ес	Сульфур	сірка
Sb	Стибіум	Стибій	сурма, антимон,
Si	Силіціум	Силіцій	кремній
Sn	Станум	Станум	олово, цина

Різновид атома хімічного елемента (Е), що характеризується числом протонів Z (порядковий номер) та числом протонів і нейтронів разом – A (масове число) позначається символом з індексами: ${}^A_Z E$, де $A = Z + N$ – масове число; Z , N – відповідно, число протонів і нейтронів в ядрі. Радіоактивні ядра і атоми називаються радіонуклідами. При позначенні елемента масове число пишуть верхнім індексом перед символом елемента, наприклад, ${}^3\text{He}$ або ${}^{235}\text{U}$. Вживається також позначення Гелій-3, Уран-235.

Ізотопи позначають тими самими символами, що і відповідний хімічний елемент (Е), вказуючи зверху з лівого боку символу масове число (A). Наприклад, ізотопи Хлору позначають: ${}^{35}\text{Cl}$ і ${}^{37}\text{Cl}$: Хлор-35; Хлор-37. Ізотопи даного хімічного елемента мають однаковий заряд атомного ядра, тобто один порядковий номер, і займають те ж саме місце в періодичній системі, мають однакову кількість протонів в ядрі атома, але відрізняються один від одного кількістю нейтронів. Хімічні властивості всіх ізотопів одного елемента однакові.

Переважає більшість ізотопів не має спеціальних назв, але для ізотопів деяких елементів, зокрема для ізотопів Гідрогену, існують спеціальні назви і навіть спеціальні символи. Так, ізотоп Гідрогену ${}^1\text{H}$ називають протій, ізотоп ${}^2\text{H}$ – дейтерій і позначають символом D а ізотоп ${}^3\text{H}$ – тритій (символ T). Атомна маса ізотопу, яка виражена у вуглецевих одиницях, називається його масовим числом.

Кожний елемент має декілька ізотопів (природних чи штучних), тому в періодичній системі наводиться середня A_r з урахуванням розповсюдженості ізотопів у природі. Так, Хлор має два ізотопи ${}^{35}\text{Cl}$ і ${}^{37}\text{Cl}$, тому відносна атомна маса елемента Хлору з урахуванням процентного вмісту ізотопів дорівнює:

$$A_r(\text{Cl}) = \frac{75,5\% \cdot 35 + 24,5\% \cdot 37}{100\%} = 35,453.$$

За складом усі сполуки можна поділити на **прості та складні**.

Простими називаються речовини, які складаються з атомів одного елемента (H_2, O_2, N_2, Cu). Прості речовини – це форма існування хімічного елемента у вільному стані. Нині відомо 118 хімічних елементів, а простих речовин налічується понад 500. Така розбіжність пояснюється явищем алотропії. **Алотропія** – це здатність елемента утворювати декілька простих, відмінних за властивостями речовин, які називаються **алотропними модифікаціями**.

Наприклад, елемент Оксиген утворює дві алотропні модифікації: кисень O_2 і озон O_3 , які відрізняються складом молекул. Елемент Карбон утворює алотропні модифікації, що відрізняються типом кристалічної ґратки: алмаз, графіт, карбін (ланцюжки типу $\dots-C\equiv C-C\equiv C-\dots$ чи $\dots=C=C=C=C=\dots$) і фулерен C_{60} , молекула якого схожа на футбольний м'яч, тому ця модифікація іноді називається букиболом (рис. 1).

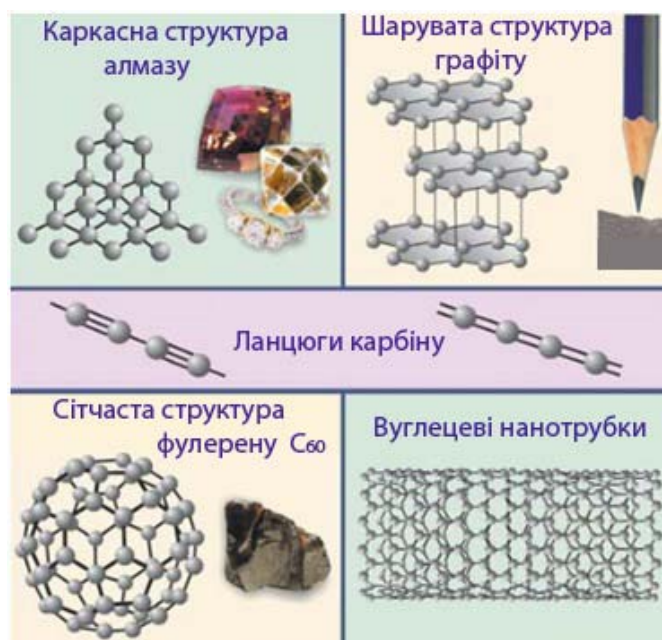


Рисунок 1 – Алотропні модифікації Карбону

Складні речовини – це речовини, молекули яких складаються з двох або більше хімічних елементів (H_2O, SO_2, H_2SO_4).

Атомна маса. За єдиною шкалою атомних мас маси атомів і молекул порівнюють з $1/12$ маси ізотопа Карбону ^{12}C . Це зумовлено тим, що в цьому разі відносні атомні маси елементів набувають значень, найближчих до цілих чисел. Відносна атомна маса елемента (A_r , r-relative-відносний) визначається відношенням маси атома елемента (m) до $1/12$ частки маси атома ізотопу Карбону-12 (m_c): $A_r = \frac{m}{\frac{1}{12} \cdot m_c}$. Тому, атомна маса цього ізотопу за визначенням

дорівнює точно 12 а.о.м. $1 \text{ а.о.м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг} = 1 \text{ в.о.}$ Оскільки багато хімічних елементів мають по декілька ізотопів, то маса атома в періодичній таблиці наводиться як середня із суми мас ізотопів цього елемента. Тоді маса атома будь-якого елемента дорівнює добутку його відносної атомної маси на значення а.о.м., де $1 \text{ а.о.м.} = 1,66057 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$. Оскільки абсолютна маса атома дуже мала, то користуються відносною величиною, яка називається атомною масою і яка показує, у скільки разів маса даного елемента більша 1/12 маси атома $^{12}_6\text{C}$. Наприклад, атомна маса Оксигену = 16, тобто його атом в 16/12 разів важчий від атома Карбону.

Молекулярною масою (M_r) речовини називається маса її молекули, виражена в в.о. або а.о.м. Знаючи формулу хімічної сполуки, можна визначити її молекулярну масу як суму атомних мас елементів, які входять до складу молекули даної сполуки.

Молярна маса – відношення маси речовини до її кількості. Одиниці вимірювання [кг/моль] або [г/моль]. Кількість речовини виражається в молях.

Моль речовини (n) – це така кількість речовини, яка містить стільки молекул, атомів, йонів або інших структурних одиниць, скільки міститься атомів у 0,012 кг ізотопу Карбону $^{12}_6\text{C}$. Число структурних одиниць, що містить один моль будь-якої речовини називають числом Авогадро (на честь італійського вченого фізика і хіміка): $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

1.2 Основні закони хімії

Закон збереження маси речовин (М. В. Ломоносов – 1748, А. Л. Лавуазьє – 1789). *Маса речовин, що вступили в реакцію, дорівнює масі речовин, що утворилися внаслідок реакції.*

Закон збереження енергії (Майєр – 1840). *Енергія не виникає із нічого і нікуди не зникає, а окремі її види можуть взаємоперетворюватися одна в одну в еквівалентних співвідношеннях.*

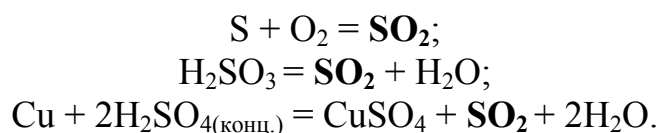
А. Ейнштейн установив зв'язок між масою тіла m і його енергією E :

$$E = mc^2$$

де c – швидкість світла ($3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$).

Рівняння Ейнштейна є математичним виразом закону збереження маси й енергії, згідно з яким зміні маси на величину Δm відповідає цілком певна зміна енергії ΔE . Таким чином, при хімічних реакціях, оскільки вони супроводжуються енергетичними ефектами, насправді відбувається зміна маси. Однак ці зміни настільки малі (невеликі енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні реакції, не можуть привести до помітних змін мас речовин), що ними можна знехтувати. Відчутні ж зміни маси спостерігаються в ядерній хімії та енергетиці, де енергетичні ефекти вимірюються мільярдами кілоджоулів. В хімічних же реакціях не відбувається вимірюваних змін маси.

Закон сталості складу (Ж. Пруст – 1799). *Кожна хімічно чиста речовина з молекулярною структурою має сталий якісний і кількісний склад незалежно від способу її добування.*



Закон кратних відношень (Дж. Дальтон – 1803). Якщо два елементи утворюють один з одним кілька сполук, то на одну й ту саму кількість одного з них припадають такі кількості іншого, які відносяться між собою як невеликі цілі числа.

Наприклад, Нітроген і Оксиген утворюють один з одним п'ять оксидів:

Оксид	N ₂ O	NO	N ₂ O ₃	NO ₂	N ₂ O ₅
Маса азоту	2·14=28	1·14=14	2·14=28	1·14=14	2·14=28
Маса кисню	1·16=16	1·16=16	3·16=48	2·16=32	5·16=80
Маса кисню, що припадає на 1 г азоту	16/28=0,57	16/14=1,14	48/28=1,71	32/14=2,28	80/28=2,85
Кількість N	1	1	1	1	1
Кількість O	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85
Співвідношення	0,57	1,14	1,71	2,28	2,85
	1	2	3	4	5

Закон еквівалентів (І. Ріхтер – 1793). *Хімічні елементи сполучаються один з одним, а речовини реагують між собою у кількостях, пропорційних їхнім еквівалентам.*

Еквівалентом називають реальну або умовну частку речовини X, яка може приєднувати, вивільнювати або бути будь-яким іншим чином еквівалентна одному йону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Під умовною часткою розуміють як реально існуючі частки (молекули, йони, електрони), так і їх долі (наприклад, 1/2 йону) або групи. Кількість речовини еквіваленту є *моль*.

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв.}}(X)$ – це число, яке позначає, яка доля реальної частки речовини X еквівалентна одному йону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності розраховують на основі стехіометрії даної реакції.

$f_{\text{екв.}}(X) = 1/z$, де z – основність кислоти або кислотність основи даної кислотно-основної реакції, або кількість електронів, що беруть участь у даній окисно-відновній реакції.

Молярна маса еквівалента речовини X ($M(\frac{1}{z} \cdot X)$) вимірюється добутком фактора еквівалентності на молярну масу речовини X :

$$M(\frac{1}{z} \cdot X) = f_{\text{екв.}}(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z} \cdot M(X).$$

Одиниці вимірювання молярної маси еквівалента – г/моль.

Молярна маса еквівалентна складної речовини дорівнює сумі молярних мас еквівалентів її складових частин. Наприклад:

$$M_{\text{екв.}}(\text{оксиду}) = M_{\text{екв.}}(\text{елемента}) + M_{\text{екв.}}(\text{Оксигену}),$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{K}_2\text{O}) = M_{\text{екв.}}(\text{K}) + M_{\text{екв.}}(\text{O}) = 39 + 16/2 = 47 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{кислоти}) = M_{\text{екв.}}(\text{H}^+) + M_{\text{екв.}}(\text{кислотного залишку}),$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{H}_2\text{SO}_4) = M_{\text{екв.}}(\text{H}^+) + M_{\text{екв.}}(\text{SO}_4^{2-}) = 1 + 96/2 = 49 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{основи}) = M_{\text{екв.}}(\text{металу}) + M_{\text{екв.}}(\text{OH}^-),$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{Fe(OH)}_3) = M_{\text{екв.}}(\text{Fe}^{3+}) + M_{\text{екв.}}(\text{OH}^-) = 56/3 + 17 = 18,7 + 17 = 35,7 \text{ г/моль};$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{солі}) = M_{\text{екв.}}(\text{металу}) + M_{\text{екв.}}(\text{кислотного залишку}),$$

$$M_{\text{екв.}}(\text{NaNO}_3) = M_{\text{екв.}}(\text{Na}^+) + M_{\text{екв.}}(\text{NO}_3^-) = 23 + 62 = 85 \text{ г/моль}.$$

Якщо не враховувати конкретну хімічну реакцію, то фактор еквівалентності речовин розраховують за формулами, наведеними в таблиці 2.

Таблиця 2 – Розрахунок фактора еквівалентності речовин

Частка	Фактор еквівалентності	Приклади
Елемент	$f_e = \frac{1}{B(E)}$ <p>де $B(E)$ – валентність елемента E</p>	$f_e(S)_{H_2S} = 1/2$ $f_e(S)_{H_2SO_4} = 1/6$ $f_e(C)_{CH_4} = 1/4$
Проста речовина	$f_e = \frac{1}{n(E) \cdot B(E)}$ <p>де $n(E)$ – число атомів елемента (індекс в хімічній формулі), $B(E)$ – валентність елемента</p>	$f_e(H_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$ $f_e(O_2) = 1/(2 \cdot 2) = 1/4$ $f_e(Cl_2) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$

Продовження таблиці 2

Частка	Фактор еквівалентності	Приклади
Оксид	$f_e = \frac{1}{n(E) \cdot B(E)}$ <p>де $n(E)$ – число атомів елемента (індекс в хімічній формулі), $B(E)$ – валентність елемента</p>	$f_e(Fe_2O_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$ $f_e(FeO) = 1/(1 \cdot 2) = 1/2$ $f_e(H_2O) = 1/(2 \cdot 1) = 1/2$
Кислота	$f_e = \frac{1}{n(H^+)}$ <p>де $n(H^+)$ – число відданих в процесі реакції іонів Гідрогена (основність кислоти)</p>	$f_e(HCl) = 1/1 = 1$ $f_e(H_2SO_4) = 1/1 = 1$ $f_e(H_2SO_4) = 1/2 = 1/2$
Основа	$f_e = \frac{1}{n(OH^-)}$ <p>де $n(OH^-)$ – число відданих в процесі реакції гідроксид-іонів (кислотність основи)</p>	$f_e(NaOH) = 1/1 = 1$ $f_e(Mg(OH)_2) = 1/1 = 1$ $f_e(Mg(OH)_2) = 1/2$
Сіль	$f_e = \frac{1}{n(Me) \cdot B(Me)} = \frac{1}{n(A) \cdot B(A)}$ <p>де $n(Me)$ – число атомів металу (індекс в хімічній формулі солі), $B(Me)$ – валентність металу; $n(A)$ – число кислотних залишків, $B(A)$ – валентність кислотного залишку</p>	$f_e(Al_2(SO_4)_3) = 1/(2 \cdot 3) = 1/6$ (розрахунок з металу) або $f_e(Al_2(SO_4)_3) = 1/(3 \cdot 2) = 1/6$ (розрахунок з кислотного залишку)
Частка в окислювально-відновних реакціях	$f_e = \frac{1}{n(\bar{e})}$ <p>де $n(\bar{e})$ – число електронів, які беруть участь в процесі окиснення або відновлення</p>	$Fe^{3+} + 3\bar{e} = Fe^0$ $f_e(Fe^{3+}) = 1/3$ $MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{2+} + 4H_2O$ $f_e(MnO_4^-) = 1/5$
Йон	$f_e = \frac{1}{ n^{\pm} }$ <p>де n^{\pm} – заряд йона</p>	$f_e(SO_4^{2-}) = 1/2$

Таким чином, еквівалент одного і того ж елемента може приймати різні значення залежно від валентності цього елемента. Значення еквівалента

складної сполуки зумовлюється характером її взаємодії в конкретній хімічній реакції. Наприклад, в реакції $\text{H}_3\text{PO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ тільки два атоми Гідрогену кислоти заміщуються атомами Натрія (тобто кислота виявляє основність 2), тому еквівалентом H_3PO_4 буде умовна частинка, яка складає $1/2\text{H}_3\text{PO}_4$, оскільки саме $1/2$ реальної частки – молекули H_3PO_4 еквівалентна одному йону Гідрогена в даній кислотно-основній реакції.

Математичним записом закону еквівалентів, який нині формулюється як: *маси речовин, які взаємодіють між собою, пропорційні їх молярним масам еквівалентів* є:

$$\frac{m_1}{m_2} = \frac{M_{\text{екв}}(1)}{M_{\text{екв}}(2)} \quad \text{або} \quad \frac{m_1}{M_{\text{екв}}(1)} = \frac{m_2}{M_{\text{екв}}(2)},$$

де $m_1, m_2, M_{\text{екв}}(1), M_{\text{екв}}(2)$ – відповідно маси і молярні маси еквівалентів речовини 1 і речовини 2.

При проведенні розрахунків з об'ємами газів закон еквівалентів можна виразити так:

$$\frac{m_1}{M_{\text{екв}}(1)} = \frac{V_1}{V_{\text{екв}}(1)} \quad \text{або} \quad \frac{V_1}{V_{\text{екв}}(1)} = \frac{V_2}{V_{\text{екв}}(2)},$$

де $V_1, V_2, V_{\text{екв}}(1), V_{\text{екв}}(2)$ – відповідно об'єми газоподібних речовин і об'єми газів речовин 1 і 2 кількістю 1 моль еквівалента.

З математичного запису закону еквівалентів випливає, що кількість моль еквівалентів речовин дорівнює одна одній:

$$n_{\text{екв}}(1) = n_{\text{екв}}(2).$$

Закон Авогадро (1811 р.). *В рівних об'ємах різних газів за однакових умов міститься однакова кількість молекул.*

Один моль будь-якої речовини (або один моль інших структурних одиниць – атомів, йонів) містить однакову кількість молекул (або цих структурних одиниць), що дорівнює $6,02 \cdot 10^{23}$. Це число називають сталою Авогадро і позначають N_A . $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$.

Наприклад, 1 моль H_2O складається з $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул і містить 2 моль (або $2 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$) атомів **H** і 1 моль (або $6,02 \cdot 10^{23}$) атомів **O**; 1 моль SO_4^{2-} містить $6,02 \cdot 10^{23}$ йонів SO_4^{2-} , у тому числі 1 моль ($6,02 \cdot 10^{23}$) атомів **S** і 4 моль ($4 \cdot 6,02 \cdot 10^{23}$) атомів **O**.

Кількість речовини **n** пов'язана з числом частинок **N** і сталою Авогадро N_A рівнянням:

$$n = N / N_A.$$

*Маса одного моля речовини називається молярною масою цієї речовини вона позначається через **M**. Молярна маса визначається відношенням маси речовини до кількості речовини, яка їй відповідає: $M = m/n$.*

Одиницею вимірювання молярної маси в системі СІ є [кг/моль], але в хімії частіше користуються позасистемною величиною [г/моль].

Молярна маса **M** пов'язана з відносною молекулярною масою **M_r** і сталою Авогадро N_A рівнянням:

$$M = M_r \cdot N_A \cdot 1 \text{ а.о.м.} \quad (1.2)$$

Наприклад, відносна молекулярна маса сульфур(IV) оксиду дорівнює

$$M_r(\text{SO}_2) = 32 + 2 \cdot 16 = 64,$$

а атомна одиниця маси $1 \text{ а.о.м.} = 1,66 \cdot 10^{-24} \text{ г}$, тоді

$$M(\text{SO}_2) = 64 \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 1,66 \cdot 10^{-24} = 64 \text{ г/моль.}$$

Тобто молярна маса чисельно дорівнює відносній молекулярній масі, але має зовсім інший фізичний зміст: M_r характеризує масу однієї молекули, а M – масу одного моля, тобто $6,02 \cdot 10^{23}$ молекул.

Наслідки з закону Авогадро:

1. Один моль будь-якого газу за нормальних умов (н.у.) займає об'єм $22,4 \text{ дм}^3$ ($22,4 \text{ л}$).

Цей об'єм називається молярним об'ємом (позначається V_M і вимірюється у л/моль або $\text{м}^3/\text{моль}$). Нормальними умовами (н.у.) вважають температуру $t = 0^\circ\text{C}$ або $T = 273,15 \text{ К}$ і тиск $P = 101325 \text{ Па} = 1 \text{ атм} = 760 \text{ мм.рт.ст.}$

2. Відношення густини одного газу (ρ_1) до густини іншого газу (ρ_2) за однакових умов дорівнює відношенню їх молярних мас M або відносних молекулярних мас M_r .

Ця величина називається відносною густиною одного газу за іншим і позначається буквою D :

$$D = \frac{\rho_1}{\rho_2} = \frac{M_1}{M_2} = \frac{M_{r_1}}{M_{r_2}}.$$

Відносна густина показує у скільки разів один газ важче за інший.

1.3 Газові закони

Стан газу характеризується температурою, тиском і об'ємом. Між цими параметрами існує зв'язок, який виражається відповідним законом:

1. Закон Бойля - Маріотта: при постійній температурі об'єм даної кількості газу обернено пропорційний тиску, під яким він перебуває, тобто

$$\text{при } T = \text{const} \quad P_1 V_1 = P_2 V_2 \quad \text{або} \quad PV = \text{const.}$$

2. Закон Гей - Люссака: при постійному тиску зміна об'єму даної кількості газу прямо пропорційна температурі, тобто

$$\text{при } P = \text{const} \quad \frac{V_1}{T_1} = \frac{V_2}{T_2} \quad \text{або} \quad \frac{V}{T} = \text{const.}$$

3. Закон Шарля: при постійному об'ємі зміна тиску даної кількості газу прямо пропорційна температурі, тобто

$$\text{при } V = \text{const} \quad \frac{P_1}{T_1} = \frac{P_2}{T_2} \quad \text{або} \quad \frac{P}{T} = \text{const.}$$

У хімічних розрахунках при здійсненні переходу від одних умов до інших використовується вираз об'єднаного газового закону:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad \text{або} \quad \frac{PV}{T} = \text{const}$$

Рівняння стану ідеального газу (**рівняння Клапейрона-Менделєєва**)

$$PV = nRT \quad \text{або} \quad PV = \frac{m}{M} RT,$$

де P – тиск газу, Па; V – об'єм газу, м^3 ; n – кількість моль газу, моль; m – маса газу, г; M – молярна маса газу, г/моль; R – універсальна газова стала (8,31 Дж/(моль·К)); T – температура, К.

Тема 2 Періодичний закон Д. І. Менделєєва.

2.1 Будова атома

2.1.1 Уявлення про складність структури атома

Атом (від грец. *άτομος* — неподільний) – найменша частинка хімічного елемента, яка зберігає всі його хімічні властивості.

До кінця XIX ст. в хімії панувало уявлення про неподільний атом. Завдяки дослідженням цілого ряду вчених було встановлено, що атом подільний і є складною системою – це відкриття катодних променів (В. Крукс, Дж. Дж. Томсон 1879 р.), радіоактивності (А. Бекерель, 1896 р.), протона (Е. Резерфорд, 1919 р.), нейтрона (Д. Чедвік, 1932 р.).

Атом складається з позитивно зарядженого ядра і негативно заряджених електронів. Носієм позитивного заряду ядра є протони. В ядрі також знаходяться нейтрони. Протони і нейтрони – ядерні частинки – називаються нуклонами (від латинського *nucleos* – ядро).

Ядро складає фундаментальну основу атома і визначає індивідуальність елементів.

Протон (p) – це позитивно заряджена частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси (а.о.м.), а заряд умовно дорівнює +1.

Нейтрон (n) – це електронейтральна частинка, маса якої дорівнює одній атомній одиниці маси.

Електрон (e^-) – це негативно заряджена частинка, маса якої дорівнює 0,00054 а.о.м., а заряд умовно дорівнює -1.

Число протонів у ядрі визначає величину позитивного заряду ядра. Йому відповідає порядковий номер елемента Z . Масове число A відповідає сумарному числу протонів і нейтронів і визначає наближену величину маси атома. Число нейтронів у ядрі N дорівнює:

$$N = A - Z.$$

Ядра всіх атомів даного елемента мають одне й те ж число протонів (Z), але вміст нейтронів, а відповідно, й масове число (A) у них можуть відрізнятися. Наприклад: $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$, $^{18}_8\text{O}$.

Елементи, в ядрах атомів яких міститься різне число нейтронів, але однакове число протонів, називаються ізотопами. З їх відкриттям по-новому було сформульовано поняття хімічного елемента: це вид атомів, що мають однаковий заряд ядра.

Маса ядра завжди менша арифметичної суми мас протонів і нейтронів, що входять до його складу. Різниця між ними називається *дефектом маси*.

Дефект маси відповідає енергії ядра, яка виділяється при його утворенні з окремих протонів і нейтронів, і може бути вирахована за рівнянням відповідного закону Ейнштейна.

Середня енергія зв'язку на один нуклон в мільйони разів перевищує енергію зв'язку атомів у молекулі. Тому при хімічних перетвореннях речовин атомні ядра не змінюються.

У наш час відомо близько 300 стійких і 1500 нестійких радіоактивних ядер. Радіоактивність буває природною, яка спостерігається за звичайних умов, і штучною, коли радіоактивні перетворення відбуваються внаслідок зовнішнього впливу, наприклад, бомбардування ядер атомів стабільних ізотопів протонами, нейтронами, іншими частинками або ядрами атомів хімічних елементів. За фізичною суттю вони не відрізняються одна від одної, механізм радіоактивних перетворень у них однаковий. Вперше природна радіоактивність була відкрита в 1896 р. А. Беккерелем для урану і його сполук. Штучну радіоактивність уперше спостерігали в 1934р. французькі фізики Фредерік та Ірен Жоліо-Кюрі. Найпоширенішими серед радіоактивних перетворень є альфа-розпад, бета-розпад і спонтанний поділ ядер атомів.

Альфа-розпад – це перетворення нестійкого ізотопу на інший хімічний елемент, що супроводжується випромінюванням альфа-частинки (ядра атома гелію ${}^4_2\text{He}$). Під час альфа-розпаду заряд ядра атома Z зменшується на дві одиниці, а масове число A – на чотири. Енергія, що виділяється внаслідок альфа-розпаду, розподіляється між альфа-частинкою та ядром атома елемента, що утворюється.

Бета-розпад – це утворення нового хімічного елемента внаслідок перетворення нуклонів усередині ядра атома, наприклад, нейтрона на протон або протона на нейтрон. Існує два різновиди бета-розпаду:

1. β^- -розпад, який супроводжується випромінюванням електрона (маса електрона в 1836 разів менша маси протона) й утворенням ядра атома з числом протонів Z на одиницю більшим.
2. β^+ -розпад, унаслідок якого випромінюється позитрон й утворюється ядро з числом протонів Z на одиницю меншим.

Гамма-випромінювання – електромагнітне випромінювання найвищої енергії. Одним із процесів утворення гамма-квантів є випромінювання радіоактивним ядром, яке було утворене в збудженому стані. Гамма-квант випромінюється при переході ядра із збудженого стану в основний. При цьому не змінюються ні атомний номер, ні масове число ядра. Це електромагнітне випромінювання має дуже велику проникну здатність і створює велику іонізуючу, хімічну і біологічну дію.

У 1911 р. Е. Резерфорд запропонував ядерну модель будови атома, згідно з якою в центрі атома знаходиться позитивно заряджене ядро, навколо якого рухаються електрони, число яких дорівнює позитивному заряду ядра, тобто порядковому номеру елемента. Сумарний негативний заряд електронів ($-Z$) дорівнює позитивному заряду ядра ($+Z$), тому атом в цілому електронейтральний. Якщо прийняти ядерну модель будови атома за істину, то електрон під час обертання навколо ядра повинен безперервно випромінювати

енергію і, в кінці-кінців, впасти на ядро, внаслідок чого атом припинив би своє існування. Однак атом, як відомо, є стійкою системою. Крім того, спектр випромінювання електрона має бути суцільним, а він насправді лінійчастий.

Усунув слабкі сторони гіпотези Резерфорда, Н. Бор, запропонував теорію, що об'єднала ядерну модель будови атома з квантовою теорією світла, висунутою М. Планком. Н. Бор дійшов висновку, що енергія електронів в атомі змінюється стрибкоподібно.

Основні положення своєї теорії Н. Бор сформулював трьома постулатами:

- електрони можуть обертатися навколо ядра не по будь-яких, а тільки по деяких певних (стаціонарних) колових орбітах;
- електрон, що обертається на стаціонарній орбіті, не випромінює електромагнітної енергії;
- випромінювання (поглинання) енергії відбувається під час стрибкоподібного переходу електрона з однієї стаціонарної орбіти на іншу.

2.1.2 Корпускулярно – хвильова двоїстість електрона

У 20-х роках ХХ ст. завдяки роботам де Бройля, Е. Шредінгера, В. Гейзенберга та ін. були розроблені основи хвильової теорії про двоїсту корпускулярно-хвильову природу світлового випромінювання, а також мікрочастинок: електронів, протонів, нейтронів тощо.

У 1924 р. француз Луї де Бройль висловив ідею про те, що матерія має як хвильові, так і корпускулярні властивості. Згідно з рівняннями де Бройля:

$$\lambda = \frac{h}{mv},$$

де m і v – відповідно до маси і швидкості руху матеріальної частинки, λ – довжина хвилі, електрон одночасно є частинкою і поводить себе як хвиля. Хвильові властивості електронів були виявлені під час пропускання пучка електронів крізь дифракційні ґратки. При цьому спостерігалось явище дифракції, аналогічне дифракції рентгенівського проміння. З іншого боку, емісія електронів з поверхні металу під дією струму або температури свідчить про те, що електрон – частинка. Випромінювання складається з мікрочастинок – фотонів, що переносять кванти енергії. Нове уявлення про електрон примусило відмовитись від прийнятої раніше моделі атома, в якій електрон рухається по визначених траєкторіях, що відповідають плоским (круговим і еліптичним) орбітам. Електрон може знаходитись в будь-якій точці простору, що оточує ядро, але ймовірність його перебування в ньому (в тій чи іншій його частині) неоднакова.

Німецький фізик В. Гейзенберг запропонував принцип невизначеності, згідно з яким не можна одночасно встановити точне місце знаходження електрона в просторі і його швидкість або імпульс ($p = mv$).

Стан електрона в атомі можна описати за допомогою хвильової функції $\Psi(X,Y,Z)$, як функції трьох координат. Ця функція набуває різних значень в різних точках атомного простору. Однак особливий зміст має не сама функція ψ , а значення Ψ^2 яке виражає ймовірність знаходження електрона в певній

ділянці простору. Електрон при цьому ніби розпорошений навколо ядра по сфері, що віддалена від ядра на деяку відстань, утворюючи електронну хмарку нерівномірної густини. Максимальна електронна густина відповідає найбільшій ймовірності знаходження електрона у цій області навколо ядерного простору.

При цьому хвильова функція, що є розв'язком рівняння Шредінгера, називається **орбіталлю**, а Ψ^2 відображає густину ймовірності перебування електрона в певній ділянці простору.

Квантова механіка не визнає поняття про траєкторію руху електрона (орбіту) і вводить поняття про електронний розподіл з певною хвильовою функцією, яку прийнято називати атомною орбіталлю (АО). Кожний електрон займає лише свою орбіталь.

2.1.3 Характеристика атомних орбіталей за допомогою квантових чисел

Основними характеристиками, що визначають рух електрона в атомі, є енергія та просторові особливості відповідної орбіталі. Їх визначають за допомогою квантових чисел.

Стан електрона в атомі характеризується значеннями **чотирьох квантових чисел**:

1 Головне квантове число n визначає енергію електрона в атомі й його відстань від ядра. Воно набуває значень цілих чисел від 1 до ∞ . Чим менше n , тим більше енергія взаємодії електрона з ядром (тим ближче до ядра знаходиться електрон). Електрони з однаковим значенням n утворюють енергетичний рівень. Кількість рівнів, на яких перебувають електрони, збігається з номером періоду, у якому знаходиться елемент у періодичній системі. Номери цих рівнів позначають цифрами 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 (або – літерами K, L, M, N, O, P, Q).

2 Орбітальне (побічне) квантове число l визначає форму орбіталі і характеризує енергію електрона на підрівні. Воно може набувати значення тільки цілих чисел від 0 до $(n - 1)$, де n – головне квантове число:

$$l = 0, 1, 2, 3 \dots (n - 1).$$

Окрім числових, орбітальне квантове число l має і літерні позначення:

Числове позначення орбітального квантового числа (l)	0	1	2	3	4
Літерне позначення	s	p	d	f	g

Електрони з однаковим значенням l утворюють підрівень. Підрівні позначаються літерами s, p, d, f,...

Так, на першому енергетичному рівні ($n = 1$) є один підрівень (s), на другому енергетичному рівні ($n = 2$) можливі тільки два підрівня (s і p), для яких $l = 0$ (s-підрівень), $l = 1$ (p-підрівень), на третьому ($n = 3$) – три підрівня (s,

р і d) і т.д. Кількість енергетичних підрівнів дорівнює номеру даного енергетичного рівня, тобто значенню головного квантового числа n .

Підрівні відрізняються один від одного енергією зв'язку електрона з ядром.

Орбіталі одного підрівня мають однакову енергію й форму.

s -орбіталь має сферичну форму, p -орбіталь має форму гантелі (вісімки), d - і f -орбіталі мають більш складні форми.

Позначення орбіталі включає номер енергетичного рівня й літеру, що відповідає даному підрівню: $1s$, $3d$ – орбіталь.

Таким чином, енергія електрона в атомі залежить не тільки від значення головного квантового числа n , але й від значення орбітального числа l . А це означає, що *енергія електрона в атомі визначається сумою значень головного і орбітального квантових чисел ($n + l$)*.

3 Магнітне квантове число m_l визначає орієнтацію електронної орбіталі в просторі на даному енергетичному підрівні й може у межах певного підрівня приймати значення цілих чисел від $-l$ до $+l$, у тому числі значення нуль ($-l \dots 0 \dots +l$). Певному значенню l відповідає $(2l+1)$ магнітних квантових чисел. Так, при $l = 0$ (це s -орбіталь) можливе тільки $m_l = 0$. Це означає, що s -орбіталь має однакову орієнтацію відносно трьох осей координат (рис. 2, а). При $l = 1$ (p -орбіталь) m_l може набувати трьох значень: $-1, 0, +1$.

Це означає, що можуть існувати три p -орбіталі (p_x, p_y, p_z) з орієнтацією за координатними осями x, y, z (рис. 2, б). При $l = 2$ (d -орбіталь) m_l може набувати п'ять значень: $-2, -1, 0, +1, +2$. Це означає, що може існувати п'ять d -орбіталей і так далі.

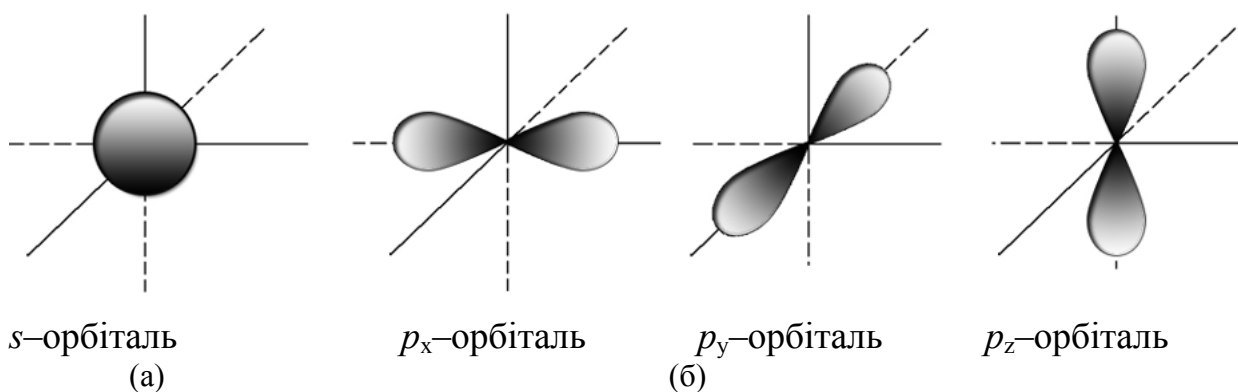
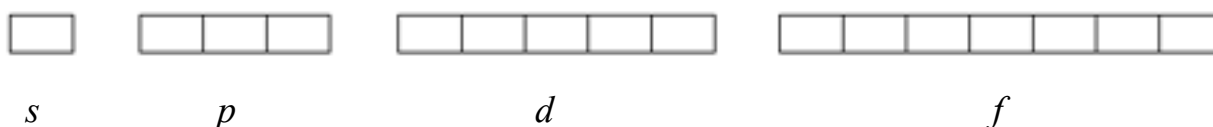


Рисунок 2 – Зображення атомних орбіталей

Магнітне квантове число визначає кількість орбіталей на підрівні, що дорівнює кількості значень m_l .

Орбітальне квантове число (l)	Магнітне квантове число (m_l)	Число орбіталей з даним значенням ($2l + 1$)
0 (s)	0	1
1 (p)	-1, 0, +1	3
2 (d)	-2, -1, 0, +1, +2	5
3 (f)	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	7

Атомні орбітали зображують у вигляді енергетичних комірок, кількість яких на даному підрівні визначається кількістю значень магнітного квантового числа $m_l = 2l + 1$.



4 Спінове квантове число m_s може набувати тільки двох значень $+1/2$ і $-1/2$. Вони відповідають двом можливим і протилежним один одному напрямкам власного магнітного моменту електрона, що називають спіном (від англ. spin – веретено). Для позначення електронів з різними спінами використовують символи: \uparrow і \downarrow .

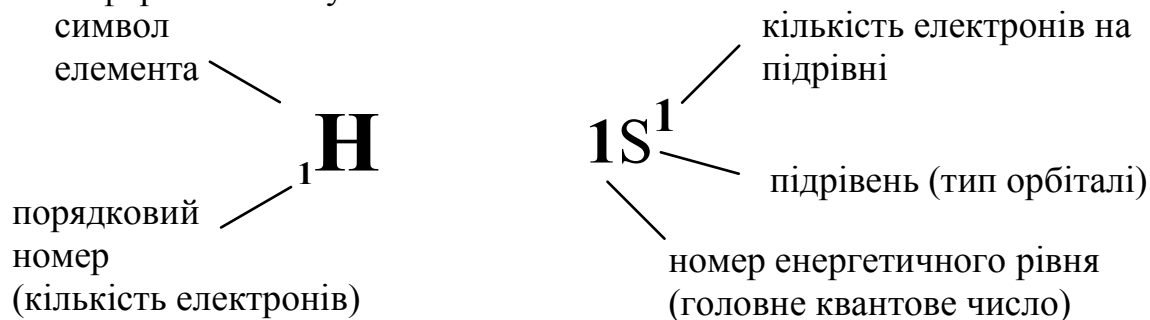
Отже, стан електрона в атомі визначається значеннями всіх чотирьох квантових чисел, які характеризують енергію електрона, його спін, форму електронної хмари і її орієнтацію у просторі.

2.1.4 Електронні формули. Багатоелектронні атоми

Будову електронних оболонок атомів записують за допомогою електронних формул.

Електронна формула – це форма запису електронної будови атома елемента з розподілом електронів за рівнями і підрівнями.

Запишемо електронну будову атома Гідрогену, при цьому скористаємося наступною формою запису:



Електрони в атомі розподіляються за енергетичними рівнями і підрівнями у відповідності до таких правил:

Принцип Паулі: в атомі не може бути навіть двох електронів з однаковими значеннями всіх чотирьох квантових чисел. Наслідком цього правила є те, що на одній орбіталі може перебувати не більше двох електронів, що мають протилежні спіни:

$\boxed{\uparrow}$ – неспарений електрон;

$\boxed{\uparrow\downarrow}$ – спарені електрони (з антипаралельними, або протилежно спрямованими спінами).

Використовуючи принцип Паулі, можна розрахувати максимальну кількість електронів на енергетичному рівні й підрівні.

Підрівень	Кількість орбіталей	Максимальна кількість електронів
<i>s</i>	1	2
<i>p</i>	3	6
<i>d</i>	5	10
<i>f</i>	7	14

Максимальну кількість електронів N на енергетичному рівні обчислюють за формулою: $N = 2n^2$,

де n – головне квантове число.

Правило Хунда: *стійкому стану атома відповідає такий розподіл електронів у межах енергетичного підрівня, при якому абсолютне значення сумарного спіна є максимальним.*

Наприклад: на $2p$ -підрівні потрібно розмістити три електрона ($2p^3$):

$\boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow} \boxed{\uparrow}$ – сумарний спін дорівнює $3/2$, відповідає правилу Хунда;

$\boxed{\uparrow\downarrow} \boxed{\uparrow} \boxed{}$ – сумарний спін дорівнює $1/2$, не відповідає правилу

Хунда.

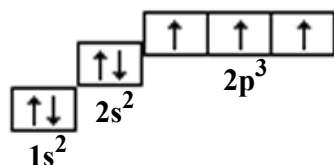
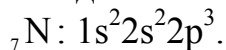
Стабільному стану електрона в атомі відповідає мінімальне значення його енергії. Будь-який інший його стан є збудженим, нестабільним, з якого електрон самовільно переходить у стан з більш низьким рівнем енергії. Тому *послідовність заповнення електронами енергетичних рівнів визначається правилом найменшого запасу енергії:*

перше Правило Клечковського (або правило найменшого запасу енергії): *заповнення електронами енергетичних підрівнів відбувається за зростанням їх енергії, яка характеризується сумою головного та побічного квантового числа ($n+l$);*

друге правило Клечковського: *якщо сума $n+l$ двох різних орбіталей однакова, то першою заповнюється орбіталь, у якій n менше.*

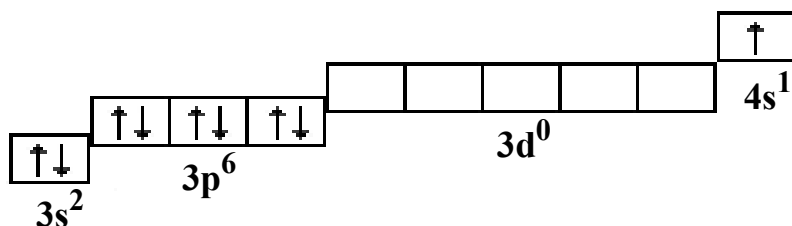
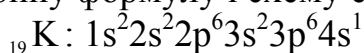
Для того, щоб написати електронну формулу атома, необхідно знати його порядковий номер у таблиці Менделєєва (він відповідає кількості електронів).

Запишемо електронну формулу Нітрогену (порядковий номер сім, період – другий). В атомі Нітрогену 7 електронів знаходяться на двох енергетичних рівнях. Ми вже знаємо, що на 1 рівні є тільки один підрівень – s , і на ньому можуть знаходитися максимально два електрони: $1s^2$. На 2 рівні є два підрівня – s і p : $2s2p$. На другому енергетичному рівні нам треба розмістити $7 - 2 = 5$ електронів: $2s^22p^3$. Електронну будову атома Нітрогену можна записати за допомогою наступної формули:



– графічна електронна формула (три електрони на $2p$ - підрівні розміщуємо так, щоб сумарний спін був максимальним).

Складніше заповнюються електронні оболонки атомів елементів четвертого періоду – в них є по чотири енергетичних рівні. Запишемо електронну формулу і схему електронної структури атома Калію.



На третьому енергетичному рівні є три підрівні: s , p і d , але після заповнення $3p$ -орбіталі заповнюватися буде не $3d$, а $4s$ -орбіталь. Це відбувається відповідно до першого правила Клечковського. Справді, для $3d$ -підрівня $n = 3$, $l = 2$ сума $(n + l) = 5$, а для $4s$ -підрівня $n = 4$, $l = 0$ сума $(n + l) = 4$. Отже, енергія $4s$ -підрівня менша, ніж $3d$ -підрівня, тому $4s$ -підрівень повинен заповнюватися раніше.

З урахуванням правил Клечковського, послідовність заповнення електронами енергетичних підрівнів в багатоелектронних атомах відбувається за такою схемою:



Для кожного атома можлива різна кількість електронних станів, що відрізняються за своєю енергією (основний та збуджені стани).

Хімічні елементи за характером заповнення електронних шарів атомів поділяють на s -елементи (заповнюється s -підрівень зовнішнього шару), p -елементи (заповнюється p -підрівень зовнішнього шару), d - елементи (заповнюється d -підрівень передостаннього електронного шару) і f -елементи (відбувається заповнення f -підрівнів третього ззовні енергетичного рівня) – так звані електронні сімейства.

2.2 Вплив електронної будови атомів на властивості елементів

2.2.1 Періодичний закон і періодична система хімічних елементів

Кількісною характеристикою, яка визначає хімічну природу елемента є його порядковий номер Z , який дорівнює числу протонів у ядрі (заряду ядра), а не маса атома, як передбачав Менделєєв.

Періодичний закон за Д. І. Менделєєвим: “Властивості простих тіл, а також форми і властивості сполук елементів перебувають у періодичній залежності від величини атомних мас елементів”.

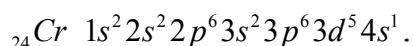
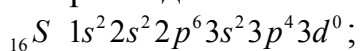
Сучасне формулювання періодичного закону: “Властивості елементів, а також форми і властивості сполук елементів перебувають в періодичній залежності від зарядів ядер їх атомів”.

Графічне зображення періодичного закону – періодична система елементів Д. І. Менделєєва. Періодична система складається з 7 періодів (є малі та великі), 8 груп (головні та побічні).

Період – це горизонтальний ряд, в якому містяться елементи, атоми яких мають однакову кількість енергетичних рівнів. Елементи розміщені за зростанням їх заряду ядра (порядкових номерів). Періоди поділяються на малі (I, II, III) та великі (IV, V, VI, VII). Малий період складається з одного ряду, а великий – з двох (парного та непарного).

У першому періоді два елементи, в другому і третьому – по 8 елементів. У елементів 2-го періоду заповнюється шар з ($n=2$): спочатку 2s-орбіталь, а потім послідовно три 2p-орбіталі. У елементів 3-го періоду заповнюється шар з ($n=3$), який складається із 3s-, 3p- і 3d-орбіталей. На відміну від 2-го періоду в 3-му періоді на зовнішньому шарі вільними залишаються 3d-орбіталі. Великі періоди 4-й і 5-й складаються із 18 елементів. У атомів елементів 4-го періоду починає заповнюватись 4s-орбіталь, а не 3d-орбіталь. Але при подальшому зростанні ефективного заряду ядра, у наступного після Кальцію елемента Скандію стан 3d стає енергетично більш вигідним, ніж 4p. Так поступово заповнюються 10d-орбіталей у так званих перехідних елементах. Коли 10 d-орбіталі заповнились, заповнюється і зовнішній 4p шар – 6 елементів. Отже, бачимо, що у великому періоді між s- і p-орбіталями “вклинюються” d-орбіталі. Аналогічно 4-му періоду заповнюється і 5-ий. Шостий період містить 32 елементи і теж починається із заповнення 6s-орбіталей. Потім заповнюється передостанній шар 5d у Лантана. Потім, завдяки знову ж таки збільшенню ефективного заряду ядра у всіх наступних за ним 14 елементів, заповнюється 4f-орбіталі (це другий ззовні шар). Потім до Hg дозаповнюється 5d-шар і завершується 6p-шар. Аналогічно заповнюється 7-ий період – неповний. Отже, в міру зростання заряду ядра відбувається закономірне періодичне повторювання властивостей елементів. Купрум, Аурум і Аргентум, не дивлячись на те, що це d-елементи, відносяться до головної підгрупи I групи. Це тому, що на зовнішньому шарі є тільки 1електрон, а другий із 4s-електронів “провалився” в 3d-, 4d- і 5d-підшари відповідно для Cu, Ag, Au.

Група – це вертикальний стовпчик, що містить елементи, будова атома і властивості яких подібні. Кожна група поділяється на головну (А) та побічну (В) підгрупу, елементи яких відрізняються між собою за будовою зовнішнього енергетичного рівня та властивостями. Номер групи показує кількість валентних електронів, а отже, максимальну валентність елемента (є винятки). Для елементів головних підгруп характерне заповнення s-підрівня (s-елементи) або р-підрівня (р-елементи) зовнішнього енергетичного рівня. Для елементів побічних підгруп відбувається заповнення d-підрівня передостаннього рівня (d-елементи), у лантанодів та актиноідів заповнюються відповідно 4f- і 5f-підрівні (f-елементи). У елементів головних підгруп валентні електрони розташовані на зовнішньому енергетичному рівні, у елементів побічних підгруп – на зовнішньому (останньому) рівні та на підрівні передостаннього рівня. Наприклад:



Наведені елементи мають однакову кількість валентних електронів, належать до однієї групи, але різних підгруп і принципово відрізняються за своїми властивостями (S – неметал, Cr – метал).

2.2.2 Періодична зміна властивостей хімічних елементів

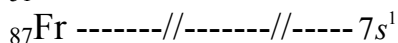
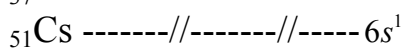
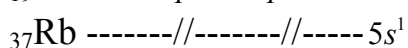
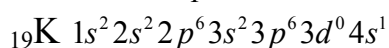
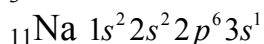
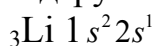
Хімічна природа елемента зумовлена здатністю його атома втрачати або приймати електрони. Ті з них, які легко віддають електрони, називаються металами, а які приймають – неметалами. Атоми металів, віддаючи електрони, перетворюються в позитивно заряджені йони (Me^{n+}), тобто окиснюються, проявляючи в свою чергу, сильні відновні властивості: $Me - n\bar{e} = Me^{n+}$.

Атоми неметалів, навпаки – є сильними окисниками (приєднують електрони).

Зміна властивостей по групах.

Найбільше значення для хімічної характеристики елемента має будова зовнішнього енергетичного рівня, тому що електрони саме цього рівня мають максимальний запас енергії і приймають участь в утворенні хімічних зв'язків. В одній і тій же групі знаходяться елементи, атоми яких при однаковій кількості зовнішніх (валентних) електронів відрізняються числом електронних рівнів.

Зовнішній енергетичний рівень елементів першої групи головної підгрупи має такий вигляд:



Загальну формулу зовнішнього енергетичного рівня можна записати так: ns^1 , де n - номер періоду, що дорівнює значенню головного квантового числа.

Для елементів I – VIII груп головних підгруп (A) загальні формули зовнішнього енергетичного рівня матимуть вигляд:

I-A гр. – ns^1

II-A гр. – ns^2

III-A гр. – ns^2np^1

IV -A гр. – ns^2np^2

V -A гр. – ns^2np^3

VI -A гр. – ns^2np^4

VII -A гр. – ns^2np^5

VIII -A гр. – ns^2np^6

Відстань електронів зовнішнього енергетичного рівня від ядра зростає із зростанням порядкового номера елемента (зверху вниз), його зв'язок з позитивним ядром стає слабкішим, здатність атома віддавати електрони (тобто здатність атома проявляти металеві властивості) посилюється.

Зміна властивостей за періодами. В одному періоді містяться елементи, атоми яких мають однакове число електронних рівнів, а число зовнішніх електронів зростає зліва – направо і одночасно зростає заряд ядра. Чим менше електронів, тим слабше вони зв'язані з ядром і краще проявляють відновні властивості. Тобто, в періодах зліва – направо металеві властивості зменшуються, а окислювальні – зростають.

Кількісно здатність атомів приєднувати або віддавати електрони характеризуються такими показниками як радіус атома r_A (нм), енергія іонізації I , (кДж/моль), електронегативність.

Радіус атома (r_A)– це відстань від ядра атома до зовнішнього енергетичного рівня.

За групою зверху вниз радіус атома збільшується, тому що зростає кількість енергетичних рівнів. Чим більший радіус атома, тим слабше утримуються зовнішні електрони і краще виражені відновні (металеві) властивості й навпаки. Найбільші радіуси мають атоми лужних металів, які є найсильнішими відновниками. Далі в межах кожного періоду радіуси зменшуються. Радіуси атомів галогенів найменші.

Отже, в групі зверху вниз металеві властивості зростають. Серед хімічних елементів I групи найактивнішим металом є францій. Неметалічні властивості в групі (A) зверху вниз спадають. Якщо розглянути елементи VII групи, то можна зробити висновок, що найактивнішим неметалом є фтор.

Енергія йонізації (I)– це енергія, яку необхідно затратити для того, щоб відірвати електрон від незбудженого атома з перетворенням останнього на позитивно заряджений йон. Енергія йонізації виражається в кДж/моль або еВ/атом. В останньому випадку вона дорівнює потенціалу йонізації (виражається в вольтах). Це кількісна характеристика міри “металічності” елемента: чим менше значення енергії йонізації, тим активніший метал. В групі (A) зверху вниз енергія йонізації спадає, металічні властивості зростають.

Спорідненість до електрона. Спорідненістю до електрона (СЕ) називається енергетичний ефект процесу приєднання електрона до

нейтрального атома із перетворенням його в негативний йон. Найбільшу СЕ мають елементи VII групи. Найменшу СЕ мають атоми із завершеною 2s-конфігурацією (Be, Mg, Zn) 2s6p (Ne, Ar, Kr).

Електронегативність – це величина, яка показує здатність атома притягувати до себе електрони. Вона є мірою “неметалічності” елемента: чим більше значення електронегативності, тим сильніший неметал. Мірою електронегативності є арифметична сума енергії йонізації і спорідненості до електрона. Найбільш відома шкала електронегативності Полінга. За його шкалою електронегативність Фтору дорівнює 4,0 і є найбільшою. Найменшим значенням електронегативності характеризуються s-елементи I групи, а найбільшими – p-елементи 7 групи: (F – 4; O – 3,5; Cl – 3,25; Br – 2,8 і т. д.).

Закономірності періодичної системи:

У групах (головних підгрупах) зверху вниз позитивний заряд ядра зростає, кількість валентних електронів стала, кількість енергетичних рівнів збільшується, радіус атома зростає, енергія йонізації спадає, металічні властивості зростають, електронегативність спадає, неметалічні властивості спадають.

У періодах зліва направо позитивний заряд ядра зростає, кількість валентних електронів зростає, кількість енергетичних рівнів стала, радіус атома зменшується, енергія йонізації зростає, металічні властивості спадають, електронегативність зростає, неметалічні властивості зростають.

Отже, причиною періодичного повторення властивостей елементів із збільшенням порядкового номера є періодичне повторення електронної конфігурації зовнішнього енергетичного рівня атомів цих елементів. У цьому полягає фізичний зміст періодичного закону.

Тема 3 Хімічний зв'язок

3.1 Ковалентний зв'язок

3.1.1 Механізм утворення і властивості ковалентного зв'язку.

Гібридизація атомних орбіталей

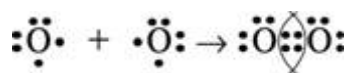
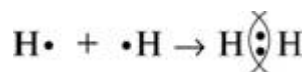
Усі прості і складні речовини утворюються за рахунок виникнення між атомами, що входять до їх складу, міцних зв'язків, які називають хімічними. Під хімічним зв'язком слід розуміти силу, яка діє між атомами і забезпечує сполучення їх у молекулу або кристал. Хімічний зв'язок виникає внаслідок електростатичної взаємодії позитивно заряджених ядер атомів і негативно заряджених електронів, що приводить до зменшення енергії системи.

Основні параметри хімічного зв'язку – енергія, довжина, кут між зв'язками та полярність. Залежно від природи зв'язаних атомів розрізняють: ковалентний, йонний, водневий та металічний зв'язки.

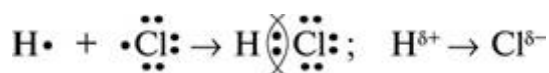
Ковалентний зв'язок – зв'язок, який здійснюється за допомогою спільних електронних пар. В утворенні хімічного зв'язку беруть участь тільки зовнішні неспарені електрони, число яких визначає валентність елемента. *Валентність* – це особливість атома одного елемента приєднувати

до себе визначену кількість атомів іншого, або здатність його до утворення хімічних зв'язків. Вона визначається кількістю неспарених електронів, які містяться в атомі (s-p – зовнішніх, d-f –передостанніх).

Ковалентний зв'язок може виникати між однаковими атомами неметалів, наприклад, H_2 , O_2 , Cl_2 , і такий зв'язок називається *ковалентним неполярним* (спільна електронна пара симетрична відносно атомів):



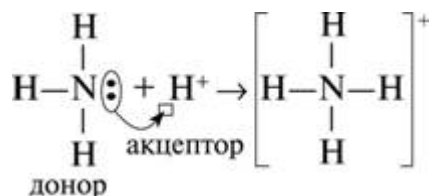
Ковалентний зв'язок може виникати між атомами різних неметалів, наприклад, HCl , H_2O , NH_3 , і такий зв'язок називається *ковалентним полярним*. Полярність зв'язку виникає внаслідок зміщення спільної електронної пари у бік більш електронегативного елемента:



При цьому на атомі більш електронегативного елемента виникає частковий негативний заряд δ^- , а на атомі менш електронегативного елемента виникає частковий позитивний заряд δ^+ . Молекула перетворюється на диполь.

Диполь – це система з двох зарядів, однакових за величиною і протилежних за знаком.

Різновидом ковалентного полярного зв'язку є зв'язок, утворений за донорно-акцепторним механізмом. Донорно-акцепторним механізмом називається механізм утворення ковалентного зв'язку за рахунок неподільної пари електронів одного атома (донора) і вільної орбіталі іншого (акцептора). Такий зв'язок є, наприклад, у йонах амонію NH_4^+ :



Таким чином, утворення хімічного зв'язку, який здійснюється за рахунок електростатичної взаємодії позитивно заряджених ядер і негативно заряджених електронів можливе, якщо:

- при зближенні атомів повна енергія системи зменшується;
- електрон знаходиться строго між ядрами атомів, які взаємодіють;

– спіни електронів, що утворюють спільну електронну пару, є антипаралельними.

Найважливіші характеристики ковалентного зв'язку

Насиченість. Насиченість ковалентного зв'язку зумовлена тим, що в хімічних взаємодіях беруть участь електрони тільки зовнішніх енергетичних рівнів, точніше обмежене число електронів.

Направленість. Електронні хмари атомів мають визначену просторову орієнтацію і область перекривання електронних хмар знаходиться в певному напрямку відносно взаємодіючих атомів.

Полярність зв'язку. Якщо поєднуються атоми одного і того ж елемента (H_2 , Cl_2 , $I_2 \dots$), то кожне ядро атома з однаковою силою притягує пару електронів. Такий зв'язок називається **неполярно ковалентний** (гомеополярний). Якщо взаємодіючі атоми характеризуються різною електронегативністю, то спільна пара електронів зміщується до ядра із більшою електронегативністю атома (HCl , NH_3) Такий зв'язок називається **полярним**.

Міцність ковалентного зв'язку. Мірою міцності зв'язку є енергія його розриву. Міцність пов'язана із ступенем перекривання електронних орбіталей. Ковалентний зв'язок – найміцніший з усіх. Порядок міцності його видів:

$$\sigma > \pi > \delta \sim (200 \div 1000 \text{ кДж/моль}).$$

Кратність ковалентного зв'язку. Два атоми можуть бути пов'язані одною або двома, або більшою кількістю пар електронів. Ковалентний зв'язок є одинарним (H_2 , Cl_2), подвійним (C_2H_4), потрійним (N_2).

Гібридизація атомних орбіталей

Залежно від напрямку перекривання атомних орбіталей розрізняють σ -, δ -, π -зв'язки.

σ -зв'язок виникає при перекриванні атомних орбіталей вздовж осі, яка з'єднує ядра взаємодіючих атомів.

δ -зв'язок виникає при перекриванні двох d-орбіталей, розміщених в паралельних площинах.

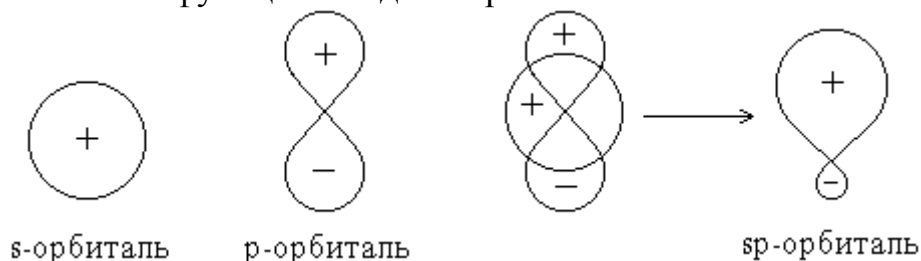
π -зв'язок виникає при перекриванні орбіталей по обидва боки осі яка з'єднує ядра атомів.

Всі ці три зв'язки можуть накладатися один на одного, утворюючи подвійні і потрійні зв'язки. Згідно з теорією гібридизації при утворенні молекул відбуваються зміни форми і енергії атомних орбіталей, внаслідок чого *замість нерівноцінних (наприклад, s- і p- орбіталей) утворюються рівноцінні за формою і енергією (дві sp-орбітали) гібридні орбіталі, тобто проходить гібридизація* (змішування атомних орбіталей). Гібридизація призводить до зміцнення зв'язків, підвищення стійкості молекули, пониження енергії системи.

Для пояснення відмінності валентних кутів в молекулах H_2O ($104,5^\circ$) і NH_3 ($107,3^\circ$) від 90° слід взяти до уваги, що стійкому стану молекули відповідає її геометрична структура з найменшою потенційною енергією. Тому при утворенні молекули форма і взаємне розташування атомних електронних хмар змінюється в порівнянні з їх формою і розташуванням у вільних атомах. В

результаті досягається більш повне перекривання орбіталей при утворенні хімічного зв'язку. Така деформація електронних хмар вимагає витрати енергії, але більш повне перекривання приводить до утворення більш міцного зв'язку, і в цілому виходить виграв в енергії. Цим і пояснюється виникнення гібридних орбіталей.

Форма гібридної орбіталі може бути визначена математично шляхом додавання хвильових функцій вихідних орбіталей:



У результаті складання хвильових функцій s- і p-орбіталей з урахуванням їх знаків виявляється, що щільність електронної хмари (величина $|\Psi|^2$) з одного боку від ядра підвищена, а з іншого – знижена.

У цілому процес гібридизації включає наступні етапи: збудження атома, гібридизація орбіталей збудженого атома, утворення зв'язків з іншими атомами. Витрати енергії на перші два етапи компенсуються вигравом енергії при утворенні більш міцних зв'язків з гібридними орбіталями. Тип гібридизації визначається типом і кількістю орбіталей, що беруть в ній участь. Розглянемо приклади різних видів гібридизації s- і p-орбіталей.

Гібридизація однієї s- і однієї p-орбіталі (sp-гібридизація) відбувається, наприклад, при утворенні галогенідів берилію, цинку, кадмію і ртуті. Атоми цих елементів в нормальному стані мають в зовнішньому шарі два спарених s-електрона. В результаті збудження один з s-електронів переходить в p-стан – з'являється два неспарених електрона, один з яких s-, а інший p-електрон. При утворенні хімічного зв'язку ці дві різні орбіталі, які відрізняються формою і енергією, перетворюються на дві однакові гібридні орбіталі (sp-орбіталі), спрямовані під кутом 180° одна до одної, - два зв'язки мають протилежний напрямок (рис. 3).

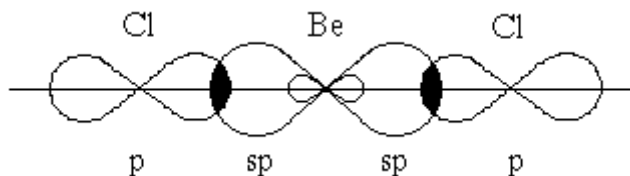


Рисунок 3 – Перекривання sp-орбіталей Берилію і p-орбіталей Хлору в молекулі BeCl_2

Експериментальне визначення структури молекул BeF_2 , ZnF_2 , CdF_2 , HgF_2 (Г – галоген) показало, що ці молекули є лінійними, і обидва зв'язки металу з атомами галогену мають однакову довжину.

Гібридизація однієї s- і двох p-орбіталей (sp^2 -гібридизація) має місце, наприклад, при утворенні сполук бору. Збуджений атом бору володіє трьома неспареними електронами - одним s-електроном і двома p-електронами. З трьох

орбіталей утворюються три еквівалентні sp^2 -гібридні орбіталі, які розташовані в одній площині під кутом 120° одна до одної (Рис. 4). Дійсно, як показують експериментальні дослідження, молекули таких сполук бору, як BH_3 (Г – галоген), $B(CH_3)_3$ – триметилбор, $B(OH)_3$ – борна кислота, мають плоску будову. При цьому три зв'язку бору в зазначених молекулах мають однакову довжину і розташовані під кутом 120° .

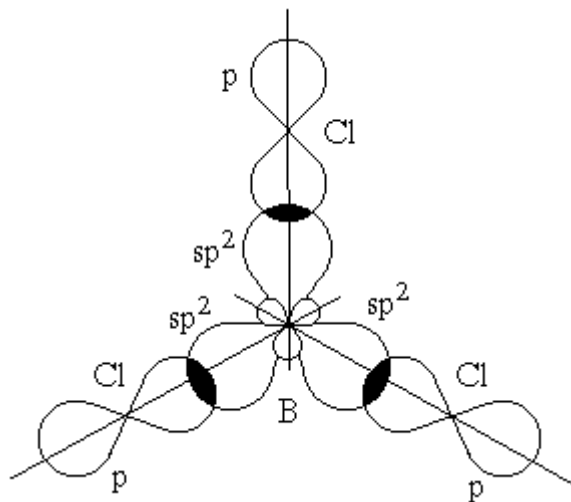


Рисунок 4 – Перекривання sp^2 -орбіталей бору та p -орбіталей хлору в молекулі BCl_3

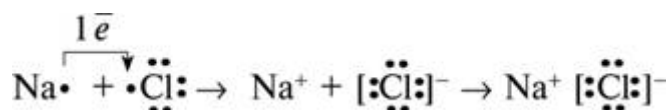
Гібридизація однієї s - і трьох p -орбіталей (sp^3 -гібридизація) характерна, наприклад, для Карбону і його аналогів – Силіцію, Германію. В цьому випадку чотири гібридні sp^3 -орбіталі розташовані під кутом $109^\circ 28'$ одна до одної; вони спрямовані до вершин тетраедра (в молекулах CH_4 , CCl_4 , SiH_4 , $GeBr_4$ і ін.). Валентні кути в молекулах H_2O ($104,5^\circ$) і NH_3 ($107,3^\circ$) не точно відповідають взаємному розташуванню «чистих» p -орбіталей (90°). Це обумовлено деяким внеском s -електронів в утворення хімічного зв'язку. Такий вклад є не що інше, як гібридизація. Валентні електрони в цих молекулах займають чотири орбіталі, які близькі до sp^3 -гібридним. Незначна відмінність валентних кутів від тетраедричних $109^\circ 28'$ пояснюється тим, що гібридизація в даному випадку є неповною.

В багатьох молекулах центральний атом не піддається гібридизації. Так, валентні кути в молекулах H_2S , PH_3 та ін. Близькі до 90° , тобто утворення зв'язків відбувається за участю «чистих» p -орбіталей, розташованих під прямим кутом одна до одної.

3.2 Йонний зв'язок. Водневий зв'язок

Йонний зв'язок – хімічний зв'язок, зумовлений електростатичним притяганням різнойменно заряджених йонів, на які перетворюються атоми внаслідок віддавання або приєднання електронів.

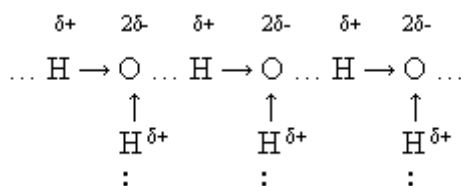
Йонний зв'язок утворюється між атомами таких елементів, які значно відрізняються за своєю електронегативністю. Це типові метали (Na, K, Ca) і типові неметали (Cl, F, O).



Для йонного зв'язку характерна поляризація, тобто такий взаємовплив йонів один на одного, коли їх електронні оболонки деформуються і довжина йонного зв'язку зменшується. Чим більший заряд йона і менший його радіус, тим більшу поляризаційну здатність має йон. На відміну від ковалентного зв'язку йонний зв'язок не має направленості. Він “насичений”.

Слід зазначити, що сполук, у яких існує тільки йонний зв'язок, практично немає. Завжди між сусідніми атомами в кристалі виникають і ковалентні зв'язки.

Водневий зв'язок виникає між молекулами, до складу яких входить атом Гідрогену і атом сильно електронегативного елемента: Флуор, Оксиген, Нітроген, рідше – Хлор, Сульфур. У такій молекулі спільна електронна пара сильно зміщена від атома Гідрогену до атома електронегативного елемента, а позитивний заряд Гідрогена сконцентрований в малому об'ємі. Протон однієї молекули взаємодіє з неподіленою електронною парою атома іншої молекули, усупільнюючи її. Результатом такої взаємодії є утворення зв'язку, що дістав назву водневого. На письмі водневий зв'язок позначається трьома крапками:



В утворення водневого зв'язку, крім електростатичного притягання між протоном та полярною групою, робить внесок і донорно-акцепторна взаємодія. Для цього зв'язку характерні направленість у просторі і насичуваність. Водневий зв'язок набагато слабкіший ніж ковалентний зв'язок. Але саме він відповідає за асоціацію молекул. Найявністю водневих зв'язків пояснюється більш висока температура кипіння води порівняно з водневими сполуками підгрупи кисню: H_2S , H_2Se , H_2Te (потрібно витратити додаткову енергію для руйнування водневих зв'язків).

Водневий зв'язок відіграє важливу роль під час асоціації молекул, у процесах розчинення, кристалізації, електролітичної дисоціації тощо.

Тема 4 Енергетика хімічних процесів

4.1 Основні поняття термодинаміки

При протіканні хімічної реакції відбувається зміна енергетичного стану системи. Наука, що вивчає перехід енергії з однієї форми в іншу, енергетичні ефекти, що супроводжують хімічні та фізичні процеси, можливість і напрямок перебігу того чи іншого процесу в заданих умовах називається *хімічною термодинамікою*.

Основні поняття термодинаміки.

Хімічна система є окремим випадком термодинамічної системи.

Системою називають тіло чи групу тіл, які знаходяться у взаємодії і уявно відокремлених від зовнішнього середовища.

Гомогенна система – це така система, що має однакові по всьому об'єму термодинамічні властивості і не має поверхні поділу (складається з однієї фази).

Гетерогенна система має поверхню поділу (складається з декількох фаз).

Термодинамічна система може бути *відкритою* (між системою і довкіллям можливий і масо- і теплообмін); *закритою* (можливий лише теплообмін); *ізолюваною* (не має можливості обміну речовинами чи енергією із зовнішнім середовищем і має постійний об'єм). Процеси, які проходять в такій системі, називають *адіабатними* (адіабатичними).

Стан системи визначається термодинамічними параметрами (P , T , V ...) і називається *рівноважним*, якщо їх значення однакові в усіх точках системи і не змінюються мимоволі в часі.

Будь-який процес – це зміна параметрів стану системи. Процеси, які проходять при постійному тиску, називають *ізобарними*, при постійному об'ємі – *ізохорними*, а при постійній температурі – *ізотермічними*:

- 1) ізобарний процес ($P=\text{const}$, тобто $\Delta P = 0$);
- 2) ізохорний процес ($V=\text{const}$, тобто $\Delta V = 0$);
- 3) ізотермічний процес ($T=\text{const}$, тобто $\Delta T = 0$);
- 4) адіабатичний процес ($Q=\text{const}$).

Стан системи можна представити у вигляді рівняння стану, що зв'язує всі параметри системи: $f(P, V, T) = 0$. Конкретний вигляд рівняння відомий для ідеальних газів – рівняння Клапейрона – Менделєєва. Для більшості реальних систем рівняння стану в явному вигляді невідоме, тому для термодинамічного опису системи використовують функції стану: внутрішню енергію (U), ентальпію (H), ентропію (S), енергію Гіббса, або ізобарно-ізотермічний потенціал (G), енергію Гельмгольца, або ізохорно-ізотермічний потенціал (F). Значення цих функцій залежить лише від стану системи, тобто тільки від початкового та кінцевого стану системи і не залежать від шляху перебігу, тобто:

$$\Delta U = U_2 - U_1; \Delta H = H_2 - H_1; \Delta S = S_2 - S_1; \Delta G = G_2 - G_1; \Delta F = F_2 - F_1.$$

При цьому теплота (Q) і робота (A) не є функціями стану системи.

Зворотний термодинамічний процес – це процес, який допускає можливість повернення системи в початковий стан без будь-яких змін в зовнішньому середовищі. В протилежному випадку процес є *незворотним*.

Внутрішня енергія – це термодинамічна функція стану системи, яка характеризує загальний запас енергії системи, тобто енергію поступального й обертального руху молекул, енергію внутрішньомолекулярних коливань атомів і атомних груп, енергію руху електронів в атомах, внутрішньоядерну енергію, тобто усі види енергії, окрім кінетичної і потенціальної енергії системи в цілому. Абсолютну величину U поки що виміряти не вдалося, але завжди можна виміряти зміну ΔU .

Ентальпія – термодинамічна функція стану системи, яка визначає її тепловміст: $H = U + pV$, де p – тиск, V – об'єм системи.

Різниця ентальпій при переході системи із одного стану в інший визначає тепловий ефект процесу (ΔH).

Процеси, при яких виділяється тепло, називають *екзотермічними*, а при яких поглинається – *ендотермічними*. В термодинаміці прийнято вважати додатною теплоту, яка поглинається (ΔH) і від'ємною, яка виділяється системою ($-\Delta H$).

Теплота – спосіб (форма) зміни внутрішньої енергії без виконання роботи.

Робота – під величиною A розуміють роботу, що протидіє всім силам, які діють на систему (зовнішній тиск, електричне і магнітне поля, тощо).

Енергія – міра неупорядкованості і хаотичності системи, міра руху частинок.

Перший закон термодинаміки: в будь-якій ізольованій системі загальний запас енергій зберігається сталим ($\Delta U = 0$).

Або в будь-якому процесі підведене до системи тепло витрачається на зміну внутрішньої енергії і виконання роботи цією системою проти дії зовнішніх сил:

$$Q = \Delta U + A.$$

Співвідношення між теплотою, зміною внутрішньої енергії і роботою встановлює перший закон термодинаміки, який виражає закон збереження енергії. Для ізобарно-ізотермічного процесу, коли на систему не діють жодні інші сили, окрім постійного тиску, єдиним виглядом роботи є робота розширення:

$$A = p(V_2 - V_1) = p\Delta V,$$

тоді перший закон термодинаміки можна записати у вигляді:

$$Q = \Delta U + p\Delta V, \text{ а}$$

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V.$$

Для ізохорного процесу ($V = \text{const}$): $Q_v = \Delta U$, тобто все підведене тепло йде тільки на зміну внутрішньої енергії.

Для ізобарного процесу ($P = \text{const}$): $Q_p = \Delta H$.

Зміну ентальпії під час перебігу різних процесів визначають так само, як і зміну внутрішньої енергії, тільки визначення проводять за умови сталості тиску. Так, при нагріванні речовини

$$\Delta U = Q_v = nC_v\Delta T \quad \text{і} \quad \Delta H = Q_p = nC_p\Delta T,$$

де n – кількість моль речовини;

C_v – мольна теплоємність речовини за умови сталості об'єму;

C_p – мольна теплоємність речовини за умови сталості тиску.

4.2 Закон Гесса

Закон Гесса. Під час хімічних перетворень вивільнюється тільки частина енергії, яку мають речовини. Тепловий ефект реакції – це зміна енергії системи при протіканні хімічної реакції при ізобарно-ізотермічному процесі ($Q_p = \Delta H$).

Для ізохорно-ізотермічного процесу тепловий ефект $Q_v = \Delta U$.

Теплові ефекти хімічних процесів вивчає *термохімія*. Щоб забезпечити можливість порівняння теплових ефектів різних реакцій, термохімічні розрахунки слід робити відносно 1 моль речовини за стандартних умов. Тепловий ефект реакції, розрахований відносно одного моль сполуки за температури 298,15 К (25°C) і тиску 101325 Па (1 атм), називають стандартним тепловим ефектом ΔH_{298}^0 .

У термохімії процеси записують за допомогою **термохімічних рівнянь**, що на відміну від хімічних рівнянь доповнені вказівками про агрегатні стани речовин і даними про тепловий ефект реакції ΔH . Величину теплового ефекту записують справа від рівняння із знаком «мінус», якщо реакція екзотермічна ($\Delta H < 0$, а $Q > 0$), і зі знаком «плюс» – якщо ендотермічна ($\Delta H > 0$, а $Q < 0$).

Наприклад,



Стандартна теплота утворення $\Delta H_{\text{f},298}^0$ (f – formation) хімічної сполуки – це зміна ентальпії (тепловий ефект) у процесі утворення 1 моль цієї сполуки за стандартних умов. Стандартні теплоти утворення відомі для багатьох речовин. Основними законами термохімії є:

- **закон А. Лавуазьє і П. Лапласа**, які довели, що *теплота розкладання даної сполуки чисельно дорівнює теплоті її утворення, але має протилежний знак*;
- **закон Г. Гесса**, який лежить в основі термохімічних розрахунків і формулюється так: *тепловий ефект реакції залежить тільки від початкового та кінцевого станів вихідних речовин та продуктів реакції і не залежить від проміжних стадій процесу*.

Закон Гесса справедливий лише за умов сталого тиску або об'єму. Наслідки із закону Гесса дають змогу обчислювати теплові ефекти хімічних реакцій:

- стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот утворення продуктів реакції з відніманням суми стандартних теплот утворення вихідних речовин з урахуванням їх стехіометричних коефіцієнтів:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum_i n_i \Delta H_{f, 298, i}^0 (\text{продукти}) - \sum_i n_i \Delta H_{f, 298, i}^0 (\text{вихідні реч.}),$$

де n_i – стехіометричні коефіцієнти рівняння реакції;

- стандартний тепловий ефект реакції дорівнює сумі стандартних теплот згоряння ΔH_z вихідних речовин з відніманням суми стандартних теплот згоряння продуктів реакції.

4.3 Ентропія. Енергія Гіббса та напрямленість процесів

Більшість процесів супроводжується передачею енергії та зміною упорядкованості частинок у системі. Будь яка система намагається перейти з менш неупорядкованого стану в більш неупорядкований стан. Кількісною мірою неупорядкованості системи є ентропія S . Чим більша ентропія, тим вищий ступінь неупорядкованості даної системи. На відміну від других термодинамічних функцій, абсолютні значення ентропії можна визначити експериментально. Ускладнення молекул зумовлює зростання ентропії. Наприклад:

$$S_{298}^0(O) = 161 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot K); S_{298}^0(O_2) = 205 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot K); S_{298}^0(O_3) = 239 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot K);$$

Перехід системи в стпн з мінімальною енергією можливий лише тоді, коли $\Delta S = 0$. У стані рівноваги справедлива рівність: $\Delta H = T\Delta S$

Хімічні процеси характеризуються своїми певними потенціалами, які зменшуються в процесах, що відбуваються самочинно. Потенціал, який є рушійною силою хімічних процесів, що відбуваються за умов $P, T = \text{const}$, називають ізобарно-ізотермічним потенціалом, або енергією Гіббса G .

Зміна енергії Гіббса під час перебігу реакції за умов сталості тиску і температури дорівнює: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Умовою принципового здійснення процесу, тобто можливості самочинного перебігу реакції у прямому напрямку, є нерівність $\Delta G < 0$. Це означає, що за умов сталості температури і тиску реакція відбувається самочинно у бік зменшення енергії Гіббса.

Значення ΔS , ΔG реакції обчислюють за методом, аналогічним методу обчислення ΔH (наслідок із закону Гесса). Перебігу процесів сприяють умови:

$$\Delta H < 0; \Delta S > 0; \Delta G < 0.$$

Тема 5 Хімічна кінетика і хімічна рівновага

5.1 Поняття про швидкість хімічних реакцій

Розділ хімії, що вивчає швидкість перебігу хімічних реакцій, називається *хімічною кінетикою*.

Хімічна кінетика вивчає як гомогенні, так і гетерогенні реакції. Гомогенні реакції відбуваються в однорідному середовищі (гомогенній системі) в усьому об'ємі системи. Гетерогенні реакції відбуваються в неоднорідному середовищі (гетерогенній системі) – між речовинами, які перебувають у різних фазах. Хімічна взаємодія у цьому разі відбувається на межі розподілу фаз.

Фаза – це частина системи, яка відокремлена від інших її частин поверхнею поділу, в разі переходу через яку властивості змінюються стрибкоподібно.

У загальному розумінні швидкість реакції відповідає числу елементарних актів взаємодії, що відбуваються за одиницю часу: для гомогенних реакцій – в одиниці об'єму, для гетерогенних – на одиниці площі поверхні поділу фаз.

Швидкість реакції характеризується зміною молярної концентрації будь-якої з вихідних речовин або кінцевих продуктів реакції за одиницю часу.

Для гомогенної реакції швидкість можна записати так:

$$V = \pm \frac{dc}{d\tau} \quad (\text{миттєва швидкість реакції, тобто швидкість реакції в даний момент часу});$$

$$\bar{V} = \pm \frac{c_2 - c_1}{\tau_2 - \tau_1} = \pm \frac{\Delta c}{\Delta \tau} \quad [\text{моль/(л}\cdot\text{с)}] - \text{середня швидкість,}$$

де V – швидкість реакції;

c_1 і c_2 – молярні концентрації однієї з реагуючих речовин у різні моменти часу τ_1 і τ_2 відповідно.

Знаки "+" і "-" вказують, за якою з речовин визначають швидкість реакції: якщо за вихідною – знак "-" (концентрація вихідних речовин під час перебігу реакції зменшується, $\Delta c < 0$, а швидкість завжди величина позитивна), якщо за кінцевою – знак «+».

Швидкість хімічної реакції залежить від природи реагуючих речовин, їхньої концентрації, температури, а також від присутності **каталізатора** (речовина, яка прискорює реакцію, а сама при цьому не змінюється), або **інгібітора** (речовина, яка сповільнює реакцію).

5.2 Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин, температури, наявності каталізаторів

Залежність швидкості хімічної реакції від концентрації реагуючих речовин визначається законом дії мас (закон К. М. Гульдберга і П. Вааге): *швидкість хімічної реакції за сталої температури прямо пропорційна добутку*

концентрацій реагуючих речовин у ступенях, що дорівнюють їхнім стехіометричним коефіцієнтам.

Для реакції $aA + bB \rightarrow cC + dD$ закон дії мас можна записати так:

$$V = k[A]^a[B]^b,$$

де $[A]$, $[B]$ – молярні концентрації речовин А і В;

a , b – стехіометричні коефіцієнти;

k – коефіцієнт пропорційності, що називають константою швидкості реакції.

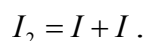
Константа швидкості реакції (k) відповідає швидкості реакції за концентрацій реагуючих речовин, що дорівнюють 1 моль/л. Вона залежить від природи реагуючих речовин і температури.

Для гетерогенних реакцій у виразі швидкості концентрація твердих речовин не входить.

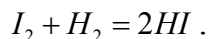
Наприклад, для реакції $C_{(тв)} + O_{2(г)} = CO_{2(г)}$

$$V = k[O_2]$$

Хімічна кінетика користується такими поняттями, як молекулярність і порядок реакцій. *Молекулярність* реакцій визначають кількістю молекул, що беруть участь в елементарному акті хімічної реакції. Мономолекулярні реакції — реакції розкладу, наприклад, розклад молекули йоду на атоми:



Коли ж проходження реакції визначається взаємодією двох молекул реагуючих речовин, то така реакція називається бімолекулярною:



Здебільшого бувають мономолекулярні, бімолекулярні та тримолекулярні реакції. Оскільки одночасне зіткнення великої кількості молекул малоймовірне, то реакції, в яких бере участь більше трьох молекул реагуючих речовин, відбуваються через кілька стадій. Тому практично нема реакцій з вищою молекулярністю, ніж три.

Порядок реакції визначають сумою показників ступенів концентрацій у виразі закону діючих мас. Отже, порядок і молекулярність реакції не завжди збігаються.

З підвищенням температури швидкість хімічних реакцій здебільшого зростає. Згідно з **правилом Вант - Гоффа**: при підвищенні температури системи на кожні 10 градусів швидкість більшості реакцій зростає в 2-4 рази:

$$\frac{V_{t_2}}{V_{t_1}} = \gamma^{\frac{t_2 - t_1}{10}},$$

де V_{t_2} и V_{t_1} – швидкості реакції відповідно до початкової t_1 і кінцевої t_2 температурах;

$\gamma = 2 \div 4$ – температурний коефіцієнт швидкості реакції.

Правило Вант-Гоффа – емпіричне правило, яке дозволяє в першому наближенні оцінити вплив температури на швидкість протікання хімічної

реакції в невеликому температурному інтервалі (зазвичай від 0 °С до 100 °С). Воно має обмежену область застосування. Багато реакцій йому не підкоряються, наприклад, реакції, що відбуваються при високих температурах, дуже швидкі та дуже повільні реакції. Правилу Вант-Гоффа також не підкоряються реакції, в яких беруть участь великі молекули, наприклад білки в біологічних системах. Температурну залежність швидкості реакції більш коректно описує рівняння Арреніуса (встановлює залежність константи швидкості хімічної реакції k від температури T):

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT},$$

де A – передекспоненційний множник: $A = Z \cdot P$.

Необхідною умовою протікання реакції є зіткнення двох молекул.

Z – фактор зіткнень (співударень), пропорційний ймовірності зіткнення двох частинок в одиниці об'єму за одиницю часу.

P – стеричний (просторовий) фактор, пропорційний ймовірності того, що в момент зіткнення частинки будуть мати оптимальну для протікання реакції взаємну просторову орієнтацію.

E_a – енергія активації – мінімальна надлишкова енергія, порівняно із середньою енергією молекул, що необхідна для протікання процесу. Вона необхідна для ослаблення хімічних зв'язків у молекулах вихідних речовин і для подолання відштовхування між електронами при зближенні молекул реагентів. Чим більша енергія активації, тим менша швидкість реакції. Молекули, енергія яких більша чи рівна E_a , називають *активними*. З підвищенням температури розподіл молекул за швидкостями змінюється так, що частка активних молекул зростає, а значить зростає і швидкість реакції.

Вплив тиску на швидкість хімічної реакції.

Тиск впливає на швидкість тільки тих реакцій, які перебігають в газовій фазі. Збільшення тиску призводить до збільшення концентрації, а отже, і швидкості реакції.

Залежність швидкості хімічної реакції від каталізаторів.

Каталізатори – це речовини, що не витрачаються в результаті реакції, але збільшують її швидкість.

Каталізатори кількісно і якісно не змінюються в ході реакції, але можуть змінюватись фізично. Вони зменшують енергію активації, тим самим змінюють механізм реакції (вона протікає по-іншому, енергетично більш вигідним шляхом). На стан рівноваги каталізатори не впливають, оскільки в однаковій мірі прискорюють як пряму, так і зворотну реакції.

Речовини, що сповільнюють хімічні реакції, називаються *інгібіторами* (*inhibere* – гальмувати) або *стабілізаторами*. Речовини, які знижують або повністю знищують активність каталізатора, називаються каталітичними отрутами, а речовини, що підвищують активність каталізатора – *проторами*.

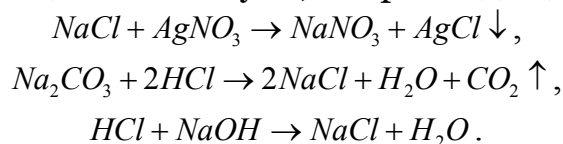
Біологічні каталізатори називаються *ферментами*.

Розрізняють гомогенний і гетерогенний каталіз. Якщо каталізатор перебуває в одній фазі із реагуючими речовинами, то *каталіз* називається

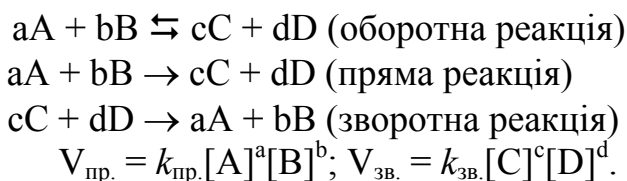
гомогенним (лат. *homos* – однаковий), а якщо в різних – гетерогенним (лат. *heteros* – інший).

5.3 Хімічна рівновага

Хімічні реакції бувають необоротні й оборотні. Необоротні реакції відбуваються до кінця (продукти, що утворюються, виводяться зі сфери реакції – випадають у вигляді осаду, виділяються у вигляді газу, утворюються малодисоціюючі сполуки, наприклад вода):



Оборотні реакції відбуваються не до кінця, при цьому жодна з реагуючих речовин не витрачається повністю. Оборотні реакції можуть відбуватися як у прямому (зліва направо), так і в зворотному (справа наліво) напрямках і закінчуються встановленням **хімічної рівноваги** – такого стану системи реагуючих речовин, за якого швидкості прямої та зворотної реакцій стають однакові.



Кількісною характеристикою хімічної рівноваги є її константа.

Для оборотної реакції $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$

$$V_{\text{пр.}} = k_{\text{пр.}}[A]^a[B]^b, \quad V_{\text{зв.}} = k_{\text{зв.}}[C]^c[D]^d, \quad V_{\text{пр.}} = V_{\text{зв.}}, \text{ тому}$$

$$K = \frac{k_{\text{пр.}}}{k_{\text{зв.}}} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b},$$

де K – константа хімічної рівноваги;

$[A]$, $[B]$, $[C]$, $[D]$ – рівноважні концентрації (концентрації, що встановлюються в стані хімічної рівноваги) компонентів.

Для гетерогенних реакцій до виразу константи рівноваги входять концентрації тільки тих речовин, які перебувають у газовій або рідкій фазі. Константа хімічної рівноваги визначає глибину перебігу процесу на момент досягнення стану рівноваги.

Стан хімічної рівноваги можна змістити в той або інший бік зміною зовнішніх умов: температури, тиску, концентрації речовин, що беруть участь у реакції. Ці зміни визначаються принципом динамічної рівноваги – принципом Ле Шательє: *зовнішня дія на рівноважну систему зміщує рівновагу в напрямі ослаблення ефекту цієї дії*. Із принципу Ле Шательє випливає:

1. При збільшенні концентрації однієї з реагуючих речовин рівновага зміщується у бік витрачання цієї речовини, а при зменшенні концентрації – у бік її утворення;

2. Зміна тиску зміщує рівновагу тільки в газових системах. Зі збільшенням тиску рівновага зміщується у бік зменшення об'єму (кількості) газоподібних речовин, із зменшенням тиску — у бік збільшення об'єму (кількості) газоподібних речовин. Якщо реакція проходить без зміни числа молекул газоподібних речовин, то тиск не впливає на стан рівноваги;
3. Під час підвищення температури рівновага зміщується у бік перебігу ендотермічної реакції, під час зниження температури — у бік екзотермічної реакції.

Тема 6 Фізико-хімічні процеси у розчинах

6.1 Розчини

6.1.1 Загальні уявлення про дисперсні системи

Всі розчини відносяться до дисперсних систем. Система, в якій одна з речовин у вигляді дуже дрібних частинок рівномірно розподілена в об'ємі іншої, називається **дисперсною**. При цьому розрізняють два поняття: дисперсна фаза та дисперсійне середовище. **Дисперсна фаза** — це диспергована (подрібнена) речовина, тобто та частина дисперсної системи, яка рівномірно розподілена в об'ємі іншої. Середовище, в якому розподілена дисперсна фаза, називається **дисперсійним середовищем**. Розчин цукру у воді — це дисперсна система, в якій цукор є дисперсною фазою, а вода — дисперсійним середовищем.

За ступенем дисперсності (ступенем подрібнення речовини), тобто залежно від лінійних розмірів частинок дисперсної фази, дисперсні системи поділяють на **грубодисперсні**, в яких частинки мають розмір більше 10^{-5} м, **тонкодисперсні (мікрогетерогенні)** з розміром частинок від 10^{-5} до 10^{-7} м, **колоїднодисперсні (ультрамікрогетерогенні)** з частинками розміром від 10^{-7} до 10^{-9} м.

До грубодисперсних систем належать суспензії і емульсії. **Суспензія** — це система, в якій дисперсною фазою є тверда речовина, а дисперсійним середовищем — рідина (суспензія крейди, яка утворюється при збовтуванні CaCO_3 з водою). **Емульсія** — це дисперсна система, в якій і дисперсна фаза, і дисперсійне середовище — рідини, що є практично взаємно нерозчинними (емульсія бензолу у воді). При відстоюванні емульсія розділяється (розшаровується) на складові частини: дисперсну фазу і дисперсійне середовище. Для того, щоб запобігти розшаровуванню емульсій, тобто стабілізувати їх, в емульсії додають речовини — **емульгатори**. Отже, суспензії та емульсії — це нестійкі системи, які розшаровуються під дією сил гравітації. В колоїдних розчинах розмір диспергованих частинок коливається в межах 1 — 100 нм, тому їх можна побачити лише за допомогою ультрамікроскопа або електронного мікроскопа.

6.1.2 Характеристика розчинів. Фізична і хімічна теорія розчинів. Процес їх утворення

Якщо речовина (дисперсна фаза) диспергована до розмірів молекул або йонів (розмір частинок менше ніж 1 нм), то утворюється гомогенна система – **істинний розчин**, або просто **розчин**. У розчинах між диспергованою речовиною і дисперсійним середовищем (розчинником) немає поверхні розділу і тому розчин є гомогенною системою. Відсутність поверхні розділу зумовлює також високу стійкість розчинів, чого не можна сказати про гетерогенні системи, в яких є поверхня розділу. Впродовж тривалого часу розчини не розділяються на складові компоненти.

Таким чином, **розчин – гомогенна термодинамічно стійка система змінного складу, яка складається з двох або більшого числа компонентів**.

Залежно від агрегатного стану розчиненої речовини і розчинника (дисперсійного середовища) розчини бувають газоподібні, тверді і рідкі.

Газоподібні розчини – це суміші газів.

Гомогенні *тверді розчини* можуть утворювати солі, метали або оксиди.

Рідкі розчини утворюються при розчиненні газоподібних, рідких або твердих речовин в рідкому дисперсійному середовищі (розчиннику). Цей тип розчинів, які належать до рідких однофазних систем, є найважливішими, оскільки більшість біологічних, геологічних і хімічних процесів відбувається за участю рідких розчинів. Розчин складається з розчиненої речовини і розчинника. Зазвичай розчинником вважається той компонент, який в чистому вигляді існує в тому ж агрегатному стані, що і отриманий розчин. Наприклад, у разі водного розчину солі, розчинником є вода. Якщо обидва компоненти до розчинення знаходилися в однаковому агрегатному стані, то розчинником вважається компонент, кількість якого переважає.

Фізико – хімічна теорія розчинів.

Раніше розчин розглядали як механічну суміш, між компонентами якої не існувало ніякої хімічної взаємодії. Фізична теорія розчинів, основоположниками якої були відомі фізикохіміки Я. Вант-Гофф і С. Арреніус, розглядає процес розчинення як простий розподіл однієї речовини у всьому об'ємі іншої. За фізичною теорією розчинник – це індиферентне середовище, в якому хаотично розподілені частинки розчиненої речовини.

Згідно з хімічною теорією розчинів, розробленої Д. І. Менделєєвим, між компонентами розчину здійснюється хімічна взаємодія. У своїх працях

Д. І. Менделєєв показав, що в розчині є сполуки, які утворюються завдяки взаємодії молекул розчиненої речовини і розчинника. Такі сполуки називаються **сольватами (гідратами)**, а процес їх утворення в результаті взаємодії компонентів розчину – **сольватацією (гідратацією)**. Термін “гідрати” і “гідратація” застосовують, коли розчинником є вода.

Існування сольватів (гідратів) в розчині підтверджується виділенням сполук із розчинів у вигляді кристалосольватів або кристалогідратів. Так, якщо розчинити у воді безводні солі, наприклад CuSO_4 , Na_2SO_4 то потім з розчину вони виділяються у вигляді кристалогідратів складу: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,

$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$. Подібним чином поведуть себе більшість солей і деякі представники інших класів неорганічних сполук. З неводних розчинників також можна добути кристалосольвати. Наприклад, CaCl_2 з метиловим спиртом утворює сольват $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{CH}_3\text{OH}$.

Про утворення сольватів можна спостерігати за зовнішніми змінами, які відбуваються з розчинами, наприклад, за зміною кольору розчину. Розчинення безводної білої солі CuSO_4 супроводжується появою інтенсивного блакитного забарвлення за рахунок утворення кристалогідрату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Таким чином, розчинення – це складний фізико-хімічний процес, який може супроводжуватися тепловими ефектами, зміною забарвлення, зміною об'єму.

При розчиненні рідких і твердих речовин у воді відбуваються два процеси:

а) розрив зв'язків між структурними одиницями рідин та кристалів (**ендотермічний процес**, $\Delta H_1 > 0$);

б) гідратація молекул, та йонів, тобто утворення зв'язків (**екзотермічний процес**, $\Delta H_2 < 0$).

Зміна ентальпії при розчиненні одного моля речовини називається **ентальпією розчинення** цієї речовини в даному розчиннику ($\Delta H_{\text{розч.}}$) і дорівнює алгебраїчній сумі цих протилежних енергетичних ефектів:

$$\Delta H_{\text{розч.}} = \Delta H_1 + \Delta H_2.$$

Знак теплового ефекту розчинення $\Delta H_{\text{розч.}}$ залежить від співвідношення абсолютних значень ΔH_1 і ΔH_2 . Якщо $|\Delta H_1| > |\Delta H_2|$, розчинення супроводжується поглинанням тепла і $\Delta H_{\text{розч.}} > 0$ – **ендотермічний процес** (розчинення NH_4Cl у воді). Якщо $|\Delta H_1| < |\Delta H_2|$, розчинення супроводжується виділенням тепла і $\Delta H_{\text{розч.}} < 0$ – **екзотермічний процес** (розчинення H_2SO_4 конц. у воді).

При змішуванні 100 мл води зі 100 мл етилового спирту замість очікуваних 200 мл розчину виходить лише 180 мл, тобто в результаті розчинення відбувається зменшення об'єму. Явище зменшення об'єму при змішуванні рідин відомо під назвою «контракція». Воно виникає за рахунок взаємодії компонентів, які змішуються.

Таким чином, існування в розчинах і твердому стані сольватів (гідратів), теплові ефекти, що супроводжують процеси розчинення, зменшення об'єму при змішуванні рідин свідчать про те, що між розчиненою речовиною і розчинником існує взаємодія. Сучасна теорія розчинів є об'єднанням фізичної і хімічної теорій.

Суміші, в процесі утворення яких відсутні теплові та об'ємні ефекти, тобто $\Delta H = 0$ і $\Delta V = 0$ називаються ідеальними розчинами. Властивості ідеальних розчинів, подібно властивостям розріджених газових сумішей, не залежать від природи розчиненої речовини, а визначаються лише її концентрацією. До них застосовані закони ідеальних газів, тобто фізична теорія розчинів. До ідеальних розчинів дуже близькі розбавлені розчини. У таких розчинах частки розчиненої речовини знаходяться на великій відстані одна від

одної і через це взаємодією між частинками розчиненої речовини можна знехтувати, а розчинник практично не змінює своїх властивостей.

Розчини поділяють на *насичені, ненасичені і пересичені*.

Насичений розчин – це такий розчин, який може невизначено довго залишатися в рівновазі з твердою фазою речовини, що розчиняється. Тобто в насиченому розчині встановлюється рівновага між речовиною в розчині і речовиною в осаді. Швидкість розчинення речовини дорівнює швидкості його кристалізації.

Ненасичений розчин – це розчин з меншою концентрацією розчиненої речовини, ніж в насиченому розчині. *Пересичений розчин* містить більше розчиненої речовини, ніж насичений при даній температурі розчин. Це система термодинамічно нестійка. Пересичений розчин не може співіснувати із своєю твердою фазою. Якщо внести до пересиченого гомогенного розчину кристал розчиненої речовини, то починається процес кристалізації речовини.

Мірою розчинності речовини за певних умов є концентрація її насиченого розчину. Розчинність різних речовин у воді різна. Вона залежить від полярності молекул, присутності інших речовин, температури, тиску (для газів). Якщо у 100 г води розчиняється більш ніж 10 г речовини, то вважають, що речовина добре розчинена, якщо менш ніж 1 г – малорозчинна, а якщо менш ніж 0,01 г – речовина практично нерозчинна.

На практиці необхідно вміти готувати розчини різної концентрації, за результатами аналізу виражати концентрацію розчину і переходити від одного способу вираження концентрації до іншого, а також, знаючи розчинність речовини в певних умовах, оцінювати можливість існування розчинів заданої концентрації і виділяти речовини з найменшими втратами.

6.1.3 Способи вираження концентрації розчиненої речовини

Концентрація розчиненої речовини (не розчину!) - це величина, що вимірюється кількістю або масою розчиненої речовини, яка міститься у певній масі чи об'ємі розчину або розчинника.

Концентрація – це відношення не однотипних величин. Відношення однотипних величин, наприклад, відношення маси розчиненої речовини до маси розчину називається часткою.

Існують різні способи чисельного вираження складу розчинів.

Масова частка речовини в розчині – $\omega(X)$ – це відношення маси розчиненої речовини $m(X)$, що міститься в розчині, до загальної маси цього розчину $m_{\text{р-ну}}$

$$\omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \text{ або } \omega(X) = \frac{m(X)}{m_{\text{р-ну}}} \cdot 100\%.$$

Одиниця вимірювання відносна. Допускається виражати масову частку речовини у частках одиниці або відсотках. $\omega(X)$ в % називається також

відсотковою (процентною) концентрацією і дорівнює масі речовини (г), що міститься у 100 г розчину.

Наприклад, $\omega(\text{NaCl}) = 5\%$ означає, що 100 г розчину міститься 5 г речовини NaCl і 95 г води.

Молярна концентрація речовини X у розчині – $c(\text{X})$ – кількість моль речовини, що міститься в 1 л (або дм^3) розчину; виражається у моль/л, моль/ дм^3 ; дорівнює відношенню кількості речовини $n(\text{X})$, що міститься в розчині, до об'єму цього розчину ($V_{\text{р-ну}}$):

$$c(\text{X}) = \frac{n(\text{X})}{V_{\text{р-ну}}} = \frac{m(\text{X})}{M(\text{X}) \cdot V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л)}.$$

Розчин, в одному літрі якого міститься один моль розчиненої речовини, називається **одномолярним** і позначається як 1М. Розчин з молярною концентрацією речовини 0,1 моль/л називається **децимолярним** і позначається як 0,1М.

Наприклад: 1 М NaOH – одномолярний розчин натрій гідроксиду;
0,1 М NaOH – децимолярний розчин натрій гідроксиду;
0,01 М NaOH – сантимольярний розчин натрій гідроксиду;
0,001 М NaOH – мілімолярний розчин натрій гідроксиду.

Для позначення молярної концентрації речовини іноді використовують квадратні дужки, в яких записується формула відповідної речовини.

Наприклад: $[\text{CH}_3\text{COOH}] = 0,01 \text{ моль/л}$; $[\text{CO}_2] = 0,1 \text{ моль/л}$.

Молярна концентрація еквівалента або нормальна концентрація речовини X у розчині – $c(\frac{1}{z} \cdot \text{X})$.

У хімії широко користуються поняттям еквівалента та фактора еквівалентності.

Еквівалентом називають реальну або умовну частку речовини X, яка може приєднувати, вивільнювати або бути будь-яким іншим чином еквівалентна одному йону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції.

Під умовною часткою розуміють як реально існуючі частинки (молекули, йони, електрони), так і долі таких частинок (наприклад, $1/2$ йону) або їх групи. Кількість речовини еквівалента є *моль*.

Фактор еквівалентності $f_{\text{екв.}}(\text{X})$ – це число, яке позначає, яка доля реальної частки речовини X еквівалентна одному йону Гідрогену в даній кислотно-основній реакції або одному електрону в окисно-відновній реакції. Фактор еквівалентності розраховують на основі стехіометрії даної реакції.

$f_{\text{екв.}}(\text{X}) = 1/z$, де z – основність кислоти або кислотність основи даної кислотно-основної реакції, або кількість електронів, що беруть участь у даній окислювально-відновній реакції. Молярна маса еквівалента речовини X

$(M(\frac{1}{z} \cdot X))$ вимірюється добутком фактора еквівалентності на молярну масу речовини X:

$$M(\frac{1}{z} \cdot X) = f_{\text{екв}}(X) \cdot M(X) = \frac{1}{z} \cdot M(X).$$

Одиниці вимірювання молярної маси еквівалента – г/моль.

Молярна концентрація еквівалента (нормальна концентрація) – $c(\frac{1}{z} \cdot X)$ – кількість моль еквівалентів речовини, що міститься в 1 л (або дм^3) розчину, виражається у моль/л, моль/ дм^3 ; дорівнює відношенню кількості моль еквівалентів $n(\frac{1}{z} \cdot X)$ у розчині до об'єму цього розчину ($V_{\text{р-ну}}$):

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = \frac{n(\frac{1}{z} \cdot X)}{V_{\text{р-ну}}} \text{ (моль/л)}.$$

Молярна концентрація і молярна концентрація еквівалента пов'язані співвідношенням:

$$c(\frac{1}{z} \cdot X) = z \cdot c(X).$$

Молярну концентрацію еквівалента виражають у моль/л і позначають літерою «н». Основна перевага цих (0,1 н; 0,01 н і т.д.) розчинів полягає в тому, що розчини однакової концентрації реагують між собою в однакових об'ємних співвідношеннях. Так, для нейтралізації 1 л 1н розчину хлоридної кислоти потрібно точно 1 л 1н розчину натрій гідроксиду, оскільки кожен із цих розчинів містить по одному еквіваленту речовини в 1 л.

Зрозуміло, що чим більш концентрований розчин ми маємо, тим у меншому об'ємі його міститься така сама кількість розчиненої речовини, як і в певному об'ємі більш розбавленого розчину. Отже, між об'ємом розчину і його молярною концентрацією еквівалента існує обернено пропорційна залежність:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{c_2}{c_1} \text{ або } c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2.$$

За цією залежністю можна не тільки обчислювати об'єми розчинів, які необхідні для проведення реакції, а й за об'ємами розчинів, що беруть участь у реакції, знаходити їхні концентрації.

Моляльність розчиненої речовини в розчині – $b(X/Y)$ – кількість моль речовини X, що міститься в 1 кг (1000 г) розчинника Y; дорівнює відношенню кількості речовини $n(X)$ (моль), що міститься у розчині, до маси розчинника $m(Y)$ (кг) цього розчину. Форма запису:

$$b(X/Y) = \frac{n(X)}{m(Y)} = \frac{m(X)}{M(X) \cdot m(Y)} \text{ (моль/кг)}, \text{ або}$$

$$b(X/Y) = \frac{n(X) \cdot 1000}{m(Y)} = \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)} \text{ (моль/1000 г)}.$$

Наприклад, моляльність HCl у водному розчині записується так:

$$b(\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}) = \frac{n(\text{HCl})}{m(\text{H}_2\text{O})} = \frac{m(\text{HCl})}{M(\text{HCl}) \cdot m(\text{H}_2\text{O})} \text{ (моль/кг)}.$$

Тимр розчину $T(X)$ – концентрація розчину, яка показує кількість розчиненої речовини у г, що міститься у 1 мл розчину:

$$T(X) = \frac{m(X)}{V_{\text{р-ну}}} \text{ (г/мл)}.$$

Мольна (молярна) частка речовини (N) – концентрація, яка виражена відношенням числа молей речовини до загальної кількості молей всіх речовин, що є в розчині:

$$N_A = \frac{n_A}{\sum n_i},$$

де N_A – мольна частка речовини А в розчині,

n_A – кількість моль речовини А, що міститься в розчині,

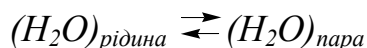
$\sum n_i$ – сума кількості речовини всіх компонентів розчину.

Тема 7 Властивості розбавлених розчинів неелектролітів

Деякі властивості розбавлених розчинів неелектролітів не залежать від хімічної природи розчиненої речовини, а визначаються тільки загальним числом частинок. Подібні властивості обумовлені лише колективним впливом частинок, тому їх називають колігативними (колективними) – від латинського "colligatus" – збирати. До числа колігативних властивостей розчинів відносять зниження тиску пари над розчином, підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розчинів в порівнянні з чистим розчинником, осмотичний тиск у розчині.

7.1 Тиск пари над розчином

Унаслідок випаровування над рідиною утворюється пара. Одночасно з ендотермічним процесом випаровування відбувається зворотний екзотермічний процес конденсації. За певних умов між цими процесами встановлюється рівновага:



Рівноважний стан системи рідина–пара за певної температури характеризується тиском насиченої пари. Під час розчинення в рідині будь-

якої нелеткої речовини тиск насиченої пари над цією рідиною знижується. Це можна пояснити тим, що концентрація розчинника в разі утворення розчину зменшується (мольна частка розчинника $N_1 < 1$) внаслідок чого рівновага системи рідина–пара порушується. Згідно з принципом Ле Шательє, починається процес, спрямований на зменшення зовнішнього впливу, тобто відбувається процес конденсації, а це й призводить до зниження тиску пари. Отже, *тиск пари розчинника над розчином (P) менший, ніж над чистим розчинником (P_0)*. Різницю між цими величинами $\Delta P = P_0 - P$ називають зниженням тиску пари над розчином. Відношення $\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$ називають відносним зниженням тиску пари над розчином.

Для розбавлених розчинів

$$P = P_0 \cdot N_1,$$

де P_0 – тиск пари над чистим розчинником;

P – тиск пари розчинника над розчином;

N_1 – мольна частка розчинника.

$$\text{Оскільки } N_1 + N_2 = 1, \text{ то } P = P_0(1 - N_2) = P_0 - P_0 N_2; \quad \frac{P_0 - P}{P_0} = N_2,$$

де N_2 – мольна частка речовини.

Залежність зниження тиску пари розчинника над розчинами нелетких речовин від їхніх концентрацій дається **законом Рауля**: *відносне зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином дорівнює мольній частці розчиненої речовини* :

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = N_2 \quad \text{або} \quad \frac{\Delta P}{P_0} = N_2,$$

$$N_2 = \frac{n_2}{n_1 + n_2} = \frac{m_2 / M_2}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2}$$

7.2 Температури кипіння і замерзання розчинів

У прямій залежності від тиску насиченої пари розчинника над розчином нелеткої речовини знаходяться температури кипіння і замерзання розчинів. Рідина закипає в той момент, коли тиск її насиченої пари стає таким, що дорівнює зовнішньому тиску. Вода під тиском 101,3кПа кипить при 100^0 С тому, що саме при цій температурі тиск водяної пари дорівнює 101,3 кПа. Оскільки тиск пари над розчином (P) нижче тиску пари над чистим розчинником (P_0), то для досягнення точки кипіння розчину потрібна вища температура, ніж чистому розчиннику. Цей висновок стає більш зрозумілим при розгляді рисунку 5, на якому зображені криві зміни тиску насиченої пари над водою (1) і розчином, що містить нелетку речовину (2).

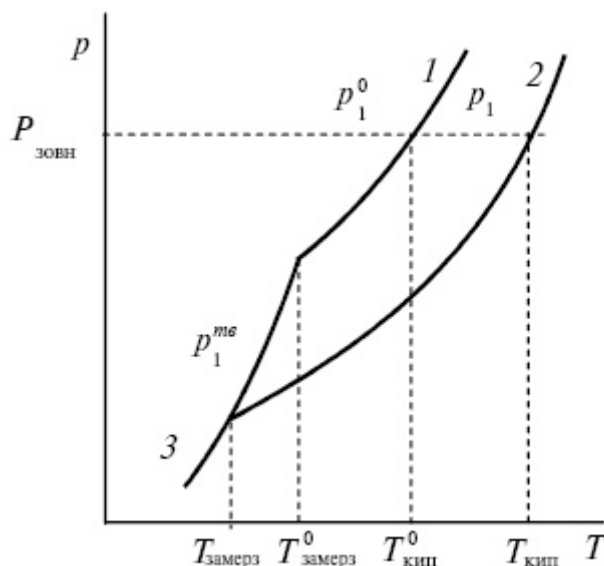
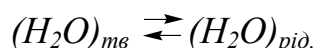


Рисунок 5 – Підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання розбавлених розчинів

При будь-якій температурі $P_1 < P_1^0$ і температурна крива залежності тиску пари розчинника над розчином 2 розташовується нижче кривої тиску пари чистого розчинника 1 (рис. 5). Тобто при будь-якому зовнішньому тиску $P_{\text{зовн}}$ температура кипіння розчину $T_{\text{кип}}$, який містить нелеткі розчинені речовини, вища за температуру кипіння розчинника $T_{\text{кип}}^0$. Різниця між температурами кипіння розчину і розчинника ($\Delta T_{\text{кип}}$) називається підвищенням температури кипіння розчину:

$$\Delta T_{\text{кип}} = T_{\text{кип}} - T_{\text{кип}}^0.$$

Температурою замерзання рідини є температура, за якою тиск насиченої пари цієї рідини над її рідкою фазою стає таким, що дорівнює тиску пари над її твердою фазою. Температура замерзання розчину відповідає моменту виділення з нього першого кристала твердої фази (кристалізація розчинника). Внаслідок кристалізації розчинника концентрація розчину зростає. При розчиненні у воді будь-якої нелеткої речовини, концентрація води в розчині знижується, що призводить до зміщення стану рівноваги між рідкою і твердою фазами:



Це в свою чергу, у відповідності з принципом Ле Шательє, призведе до процесу плавлення льоду. Для встановлення нової рівноваги необхідно знизити температуру. Отже, температура замерзання розчину ($T_{\text{зам}}$) нижча, ніж температура замерзання розчинника ($T_{\text{зам}}^0$).

Цей висновок стає більш зрозумілим при розгляді рисунку 5. Якщо при затвердінні розбавленого розчину нелеткої розчиненої речовини виділяються кристали розчинника, то при температурі початку кристалізації лінія тиску

розчину 2 повинна перетинати лінію тиску пари твердого розчинника 3. Із рис. 5 видно, що температура початку замерзання розчину $T_{\text{замерз}}$ буде нижчою, ніж температура замерзання розчинника $T_{\text{замерз}}^0$. Різниця між температурами замерзання розчинника і розчину ($\Delta T_{\text{зам.}}$) називається зниженням температури замерзання розчину:

$$\Delta T_{\text{зам}} = T_{\text{зам}}^0 - T_{\text{зам}}.$$

Досліджуючи температури кипіння і температури замерзання розбавлених розчинів залежно від їхньої концентрації, Ф. Рауль сформулював свої висновки у вигляді закону: *підвищення температури кипіння і зниження температури замерзання прямо пропорційні моляльності розчиненої речовини:*

$$\Delta T_{\text{кип}} = E \cdot b = E \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)};$$

$$\Delta T_{\text{зам}} = K \cdot b = K \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$$

де b – моляльність нелеткої речовини;

$m(X)$ – маса розчиненої речовини, г;

$m(Y)$ – маса розчинника, г;

$M(X)$ – молярна маса розчиненої речовини, г/моль;

E і K – відповідно ебуліоскопічна і криоскопічна константи, які не залежать від природи розчиненої речовини. Коефіцієнти K і E є характеристиками даного розчинника і показують зниження температури замерзання або підвищення температури кипіння, яке виникає при розчиненні 1 моль речовини в 1 кг цього розчинника. Тобто, фізичний зміст цих констант полягає в тому, що E (K) – це підвищення (зниження) температури кипіння (замерзання) одномоляльного розчину. Для води $E=0,52$; $K=1,86$.

Закону Рауля підпорядковуються тільки *ідеальні розчини*. Розчини, які не підпорядковуються закону Рауля, називаються *реальними*.

7.3 Осмос. Осмотичний тиск у розчині

Явище осмосу пов'язано з властивостями так званих напівпроникних перегородок. Напівпроникні перегородки мають здатність пропускати тільки молекули розчинника і затримувати частинки розчиненої речовини. Напівпроникними перегородками можуть бути плівки рослинного і тваринного походження, штучні полімерні плівки.

Явище проникнення молекул розчинника в розчин крізь напівпроникну перегородку називається осмосом. Можна сказати, що осмос – це одnobічна дифузія.

Для спостереження явища осмосу використовують такий прилад: у посудину з чистим розчинником занурюють циліндр з розчином цукру, дном якого є напівпроникна перегородка. Система, що утворилася – нерівноважна, тому в ній починається самочинний процес вирівнювання концентрацій. Молекули розчинника переходять у циліндр з розчином цукру. Внаслідок осмосу об'єм рідини в циліндрі збільшиться, розчин почне підійматись. Щоб

припинити осмос, потрібно ззовні до розчину прикласти тиск. Цей тиск викличе зворотний процес – вихід молекул розчинника з розчину. Тиск, який слід прикласти до розчину, щоб осмос припинився, називається осмотичним тиском.

Як показав Вант-Гофф, *осмотичний тиск розчину чисельно дорівнює тиску, який чинила би розчинена речовина, якби вона при тій же самій температурі знаходилася в газоподібному стані і займала об'єм, що дорівнює об'єму розчину*. Це і є закон осмотичного тиску.

Вант-Гофф звернув увагу на те, що осмотичний тиск розбавлених розчинів підкоряється законам ідеальних газів. Звідки він зробив висновок, що осмотичний тиск можна розрахувати за рівнянням Менделєєва-Клапейрона. Вант-Гофф встановив, що осмотичний тиск не залежить від природи компонентів розчину і збільшується пропорційно концентрації розчиненої речовини і температурі :

$$P_{осм} = \frac{n}{V} RT = C(X)RT \text{ (кПа)},$$

де n - кількість речовини, моль;

V – об'єм розчину, л;

$C(X)$ – молярна концентрація, моль/л;

R – універсальна газова стала ($8,314 \text{ Дж} / (\text{моль} \cdot \text{К})$);

T – абсолютна температура, К.

Тема 8 Розчини електролітів

8.1 Електролітична дисоціація

Вант-Гофф встановив, що експериментальні значення величин Δp , $P_{осм}$, $\Delta t_{кип}$, $\Delta t_{зам}$ для розчинів кислот, основ і солей більші за теоретично розраховані за відповідними законами Рауля і Вант-Гоффа. Для оцінки міри відхилення Вант-Гофф запропонував ввести *поправочний*, або *ізотонічний коефіцієнт* i який показує, у скільки разів експериментальні значення величин $\Delta T'_{зам}$, $\Delta T'_{кип}$, $p'_{осм}$, $\Delta p'$ більші відповідних теоретично розрахованих $\Delta T_{зам}$, $\Delta T_{кип}$, $p_{осм}$, Δp :

$$i = \frac{\Delta T'_{зам}}{\Delta T_{зам}} = \frac{\Delta T'_{кип}}{\Delta T_{кип}} = \frac{p'_{осм}}{p_{осм}} = \frac{\Delta p'}{\Delta p}.$$

Експериментально встановлено, що ізотонічний коефіцієнт i для розчинів кислот, основ і солей, як правило, більше одиниці і його значення залежить від природи речовини і її концентрації в розчині.

Оскільки величини $\Delta T_{зам}$, $\Delta T_{кип}$, $p_{осм}$, Δp є функцією числа частинок розчиненої речовини, то відхилення розчинів кислот, основ і солей від законів, які описують поведінку розчинів неелектролітів, обумовлене збільшенням в них концентрації частинок. Крім того, при вивченні водних розчинів цих речовин встановлено, що вони добре проводять електричний струм. **Речовини,**

розчини або розплави яких проводять електричний струм, називаються електролітами.

Щоб пояснити ці факти, С. Арреніус запропонував гіпотезу, відповідно до якої в розчині молекули електролітів розпадаються на йони. На підставі цієї гіпотези була створена теорія електролітичної дисоціації, сучасний зміст якої можна звести до трьох положень:

а) Електроліти під час розчинення у воді розпадаються (дисоціюють) на йони – позитивні і негативні.

Йони перебувають у стійкіших електронних станах, ніж атоми. Вони можуть складатися з одного атома – прості йони (Na^+ , Mg^{2+} , Al^{3+}) або з кількох атомів – складні йони (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}).

Сама назва «йон» – у перекладі з грецької означає “мандрівний”. У розчині йони безладно переміщуються (“мандрують”) у різних напрямках.

б) Під дією електричного струму йони набувають напрямленого руху: позитивно заряджені йони переміщуються до катода, негативно заряджені – до анода.. Тому перші називаються катіонами, а другі – аніонами.


в) Дисоціація – оборотний процес: паралельно з розщепленням молекул на йони (дисоціація) відбувається процес сполучення йонів (асоціація).

Тому в рівняннях електролітичної дисоціації замість знака “дорівнює” ставлять знак оборотності.

У роботах І. А. Каблукова і В. А. Кістяковського була розвинена теорія електролітичної дисоціації на основі хімічної (гідратної) теорії розчинів Д. І. Менделєєва. Було відзначено, що під час розчинення відбувається хімічна взаємодія між речовиною і розчинником. Так в водних розчинах кожен йон електроліту притягує до себе полярні молекули води тим боком, який має заряд протилежного знака. Молекули води оточують кожен йон електроліту, що призводить до їх взаємного віддалення; зв'язок між ними при цьому настільки послаблюється, що вони починають вести себе як самостійні частинки.

Електролітична дисоціація – це розпад молекул електроліту на йони під впливом полярних молекул розчинника.

Наявність в розчині йонів, які безперервно рухаються, зумовлює електропровідність розчинів електролітів.

Механізм дисоціації. Гідратовані йони. Уявимо собі, що йонний кристал, наприклад кристал натрій хлориду, внесений у воду. Кожен йон, що знаходиться на поверхні кристала, утворює навколо себе електростатичне поле. Поблизу від Na^+ створюється поле позитивного знаку, а поблизу Cl^- – негативне. Вплив цих полів простягається на деяку відстань від кристала. У розчині кристал з усіх боків оточують полярні молекули води – , що безладно рухаються. Потрапляючи в поле дії електрично заряджених йонів, вони змінюють свій рух (рис.6): у безпосередній близькості від кристала вони орієнтуються таким чином, що до негативно зарядженого йона хлора диполі

води виявляються направленими позитивно зарядженим кінцем, а до позитивно зарядженого йона натрію – негативним кінцем.

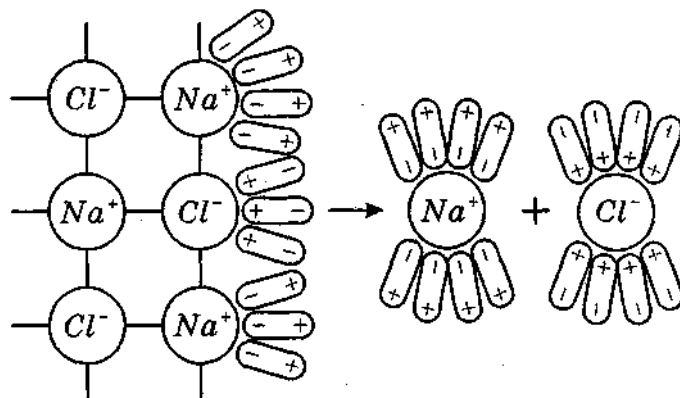


Рисунок 6 – Схема електролітичної дисоціації NaCl у водному розчині

Таке явище, яке відбувається в електростатичному полі, називається *орієнтацією полярних молекул*. Між йонами і диполями води діють кулонівські сили притягнення. В результаті йон-дипольної взаємодії виділяється енергія, яка сприяє розриву йонних зв'язків в кристалі і переведенню йонів з кристала в розчин, в якому ці йони утворюють комплекси з молекулами розчинника, тобто сольвати (у випадку, коли розчинник вода – гідрати) (рис.6).

Явище взаємодії йонів з молекулами води, внаслідок чого відбувається утворення гідратної оболонки, називається *гідратацією йонів*. Гідратовані йони, що мають протилежні заряди, можуть взаємодіяти один з одним. Але оскільки йони рухаються в розчині разом з гідратними оболонками, що утворилися навколо них, то сила їх взаємодії, яка залежить від властивостей розчинника, значно менша і вони здатні до самостійного існування.

Дещо інакше відбувається дисоціація електроліта, який містить полярні молекули (рис. 7).

Розглянемо розчинення полярних сполук на прикладі HCl . При розчиненні гідроген хлориду у воді відбувається орієнтація диполів води навколо молекули HCl , що викликає ще більшу поляризацію останньої (рис.7).

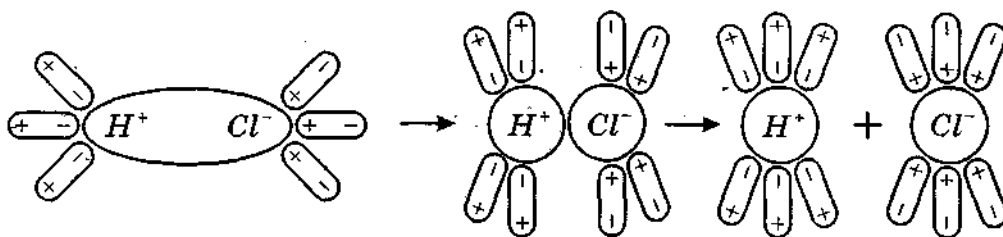
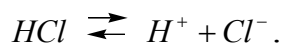


Рисунок 7 – Схема електролітичної дисоціації HCl у водному розчині

Полярний зв'язок між атомами Гідрогена і Хлора переходить в йонний. При цьому спільна електронна пара цілком зміщується до атома Хлора, який перетворюється на гідратований йон хлора, а протон з молекулою води утворює складну позитивно заряджену частку H_3O^+ , що називається **гідроксонієм**. Таким чином, унаслідок дисоціації утворюються власне не йони, а комплекси йонів з молекулами розчинника (гідрати йонів). Проте в рівняннях реакцій дисоціації для спрощення пишуть здебільшого формули простих йонів. Процес дисоціації є оборотним:



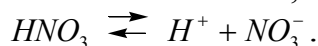
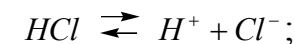
З наведених прикладів видно, що електролітами можуть бути тільки сполуки з йонним або полярним зв'язком, тобто солі, основи і кислоти. З'ясувалася і роль розчинника: електроліти можуть дисоціювати на йони тільки в полярних розчинниках.

Електропровідність в розчинах електролітів здійснюється йонами, на відміну від металів, в яких провідність здійснюється електронами.

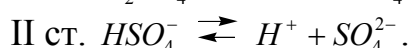
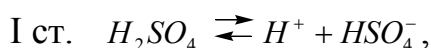
Дисоціація електролітів у водних розчинах дає підстави класифікувати кислоти, основи, солі за видами йонів, які утворюються внаслідок цього процесу.

Згідно з теорією електролітичної дисоціації, **кислотами називають електроліти, які утворюють у водних розчинах позитивно заряджені йони Гідрогену і не дають ніяких інших позитивних йонів.**

Наприклад:

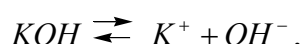
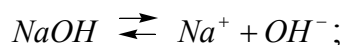


Багатоосновні кислоти дисоціюють ступінчасто:

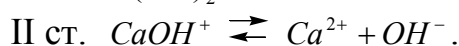
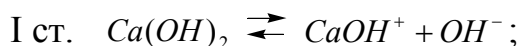


Основами називають електроліти, які у водних розчинах утворюють негативно заряджені гідроксид-йони і не дають ніяких інших негативних йонів.

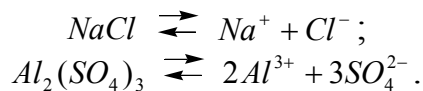
Наприклад:



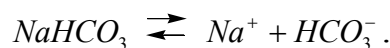
Багатокислотні основи дисоціюють ступінчасто:



З погляду теорії електролітичної дисоціації, сіллю **називається електроліт, який у водних розчинах утворює позитивно заряджені йони металу і негативно заряджені йони кислотного залишку** (середні солі):



При дисоціації *кислих солей* утворюється катіон металу та аніон кислого кислотного залишку:

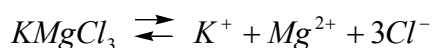


Подальша дисоціація йону HCO_3^- ($\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$) відбувається надзвичайно мало. Тому при написанні йонних рівнянь ми цей процес не фіксуємо.

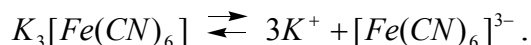
Основні солі при дисоціації утворюють гідроксокатіон металу та аніон кислотного залишку:



Подвійні солі при дисоціації утворюють прості йони:



Комплексні солі дисоціюють з утворенням простого і складного (комплексного) йонів:



8.2 Рівновага в розчинах слабких електролітів. Ступінь і константа електролітичної дисоціації

Кількісна здатність електроліта дисоціювати на йони оцінюється за допомогою **ступеня дисоціації α** , який дорівнює відношенню числа молекул, що розпалися на йони, до загального числа молекул розчиненої речовини. Інакше кажучи, α – доля молекул електроліта, що розпалися на йони. Його значення подається в частках одиниці або у відсотках і змінюється від 0 до 1 (0 – 100%).

За величиною ступеня дисоціації електроліти поділять на *сильні* і *слабкі*. Сильними є електроліти, ступінь дисоціації яких у 0,1 н водному розчині перевищує 30%, слабкими – ступінь дисоціації яких у 0,1 н водному розчині менший за 3%.

До *сильних електролітів* належать *кислоти*: H_2SO_4 , HNO_3 , HCl , HBr , HI , HClO_4 , HMnO_4 ; *гідроксиди лужних і лужно-земельних металів*; *розчинні солі*. Ступінь дисоціації сильних електролітів практично не залежить від концентрації розчину.

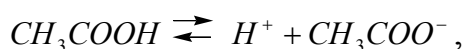
Відомо, що процес дисоціації є оборотним, тому при розчиненні слабого електроліту в розчині встановлюється рівновага



Кількісно електролітичну дисоціацію як рівноважний оборотний процес можна охарактеризувати константою рівноваги, яку називають константою дисоціації (йонізації), що визначається законом діючих мас:

$$K_d = \frac{[K^{m+}]^n [A^{n-}]^m}{[K_n A_m]}.$$

Для процесу дисоціації такого слабого електроліту, як ацетатна кислота:



константа дисоціації матиме такий вигляд:

$$K_d = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}.$$

Зрозуміло, що чим більша величина константи дисоціації, тим більш дисоційованою буде дана сполука.

Якщо вихідна концентрація електроліту становить c моль/л, а ступінь дисоціації α , то концентрація катіонів і аніонів, що утворилися під час дисоціації $[H^+] = [CH_3COO^-] = c\alpha$ (моль/л), а концентрація недисоційованих молекул дорівнює $(c - \alpha c)$ моль/л. Тоді рівняння константи дисоціації для ацетатної кислоти має вигляд:

$$K_d = \frac{(c \cdot \alpha)^2}{c - c\alpha} = \frac{c^2 \cdot \alpha^2}{c(1 - \alpha)} = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Це рівняння є математичним виразом закону розбавлення *Оствальда*:

$$K_d = \frac{c \cdot \alpha^2}{1 - \alpha}.$$

Для більшості слабких електролітів $\alpha \ll 1$, тому рівняння можна спростити:

$$K_d \approx c \cdot \alpha^2, \text{ звідки } \alpha = \sqrt{\frac{K_d}{c}}.$$

Це рівняння виражає залежність ступеня дисоціації слабого електроліту від концентрації: із збільшенням концентрації речовини ступінь її дисоціації зменшується. Крім концентрації, на ступінь дисоціації впливають температура (підвищення температури призводить до збільшення ступеня дисоціації) та присутність однойменних йонів.

8.3 Колігативні властивості розбавлених розчинів електролітів

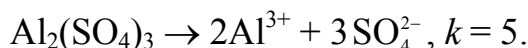
У розчинах електролітів ці властивості виражені більшою мірою. В формулах для розрахунків з'явиться *ізотонічний коефіцієнт Вант-Гоффа (i)*:

$$i = 1 + \alpha(k - 1),$$

де α – ступінь дисоціації;

k – кількість йонів, на які дисоціює одна молекула електроліту.

Наприклад:



1. Зниження тиску насиченої пари розчинника над розчином:

$$\frac{\Delta p}{p_0} = \frac{in(X)}{in(X) + n(Y)} = \frac{im(X)/M(X)}{im(X)/M(X) + m(Y)/M(Y)},$$

2. Криоскопія: $\Delta T_{\text{зам.}} = T_0 - T_3 = i \cdot K \cdot b(X) = i \cdot K \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$

3. Ебуліоскопія: $\Delta T_{\text{кип.}} = T_{\text{кип.}} - T_0 = i \cdot E \cdot b(X) = i \cdot E \cdot \frac{m(X) \cdot 1000}{M(X) \cdot m(Y)},$

4. Осмотичний тиск: $P_{\text{осм}} = i \cdot c(X) \cdot R \cdot T = i \cdot \frac{m(X)}{M(X) \cdot V_{\text{розч.}}} R T.$

8.4 Особливості розчинів сильних електролітів

Для *розчинів сильних електролітів* рівняння Оствальда застосовувати *не можна*.

Особливості розчинів сильних електролітів (дисоціюють повністю) зумовлені тим, що йони в розчині взаємодіють між собою завдяки наявності значних електростатичних сил, що діють між ними. Ця взаємодія посилюється із збільшенням концентрації розчину, тобто із зменшенням відстані між йонами. У цьому разі кожен йон утворює навколо себе оболонку з йонів протилежного заряду, так звану йонну атмосферу. Електростатична взаємодія йонів з їх йонними атмосферами впливає на властивості електроліту: йони виявляються не цілком вільними у своєму русі, і всі властивості електроліту, що залежать від їх кількості, виявляються слабкіше, ніж варто було б очікувати при повній дисоціації електроліту за умов, що йони не взаємодіють між собою. Ефект цієї взаємодії залежить від величини радіуса йонної атмосфери та йонної сили розчину, яка визначається як половина суми добутку квадратів зарядів йонів на їх концентрацію:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i c_i z_i^2,$$

де c_i – концентрації, а z_i – заряди відповідних йонів.

Отже, всі властивості не дуже розбавленого розчину електроліту, що залежать від концентрації йонів, виявляються дещо слабкіше і вказують на зменшення ефективної концентрації електроліту. Тому для характеристики властивостей розчинів електролітів користуються поняттям не концентрації йонів, а їх *активності*. Активність іонів – це величина, у разі підставлення якої замість концентрацій у рівняння закону дії мас останнє стає справедливим за будь-яких концентрацій розчину електроліту. Іншими словами *активність* йонів – це їхня ефективна, умовна концентрація, яка пов'язана з фактичною концентрацією рівнянням $a=fC$,

де a – активність йона;

c – фактична концентрація;

f – коефіцієнт активності (вносить поправку на взаємодію певного йона з навколишнім середовищем).

Для дуже розбавлених розчинів $f \approx 1$ і $a = c$.

Коефіцієнт активності можна розрахувати за рівнянням:

$$\lg f = -0,5z^2\sqrt{I},$$

де z – заряд йона;

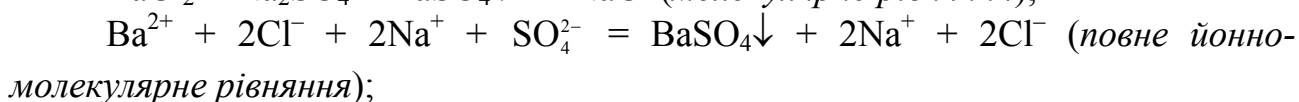
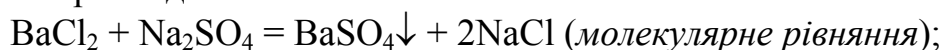
I – йонна сила розчину.

Для того, щоб встановити напрям перебігу реакцій за участю електролітів в розчині, рівняння хімічних реакцій представляють в йонному (йонно – молекулярному) вигляді. В йонно-молекулярних рівняннях сильні електроліти записують у йонному вигляді, а слабкі електроліти і електроліти середньої сили, нерозчинні і газоподібні речовини – в молекулярному вигляді. При складанні таких рівнянь спочатку необхідно написати молекулярне рівняння, потім повне йонно-молекулярне і скорочене йонно-молекулярне рівняння (скоротити однакові йони в обох частинах). В йонно-молекулярному рівнянні повинен зберігатися баланс зарядів. За скороченими йонно-молекулярними рівняннями можна встановити, які саме йони та молекули беруть участь у реакції і напрям перебігу реакції.

Реакції, в результаті яких відбувається зв'язування йонів з утворенням слабого електроліту, осаду, газоподібної речовини протікають практично до кінця. Кожному скороченому йонно-молекулярному рівнянню може відповідати декілька молекулярних рівнянь.

При складанні молекулярного рівняння за даним скороченим йонно-молекулярним рівнянням необхідно врахувати, що кожному йону в йонно-молекулярному рівнянні повинен відповідати сильний електроліт в молекулярному рівнянні. Тому при переході від скороченого до повного йонно-молекулярного рівняння до кожного йона необхідно додати такі протилежно заряджені йони, щоб цій парі відповідав сильний електроліт.

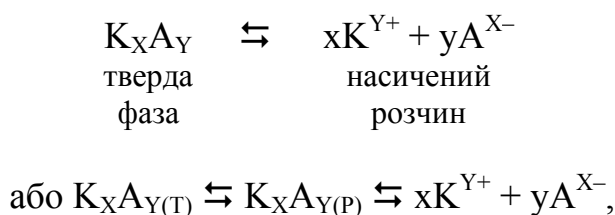
Наприклад:



$\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ (молекулярне рівняння);
 $\text{Na}^+ + \text{OH}^- + \text{H}^+ + \text{Cl}^- = \text{Na}^+ + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$ (повне йонно-молекулярне рівняння);
 $\text{OH}^- + \text{H}^+ = \text{H}_2\text{O}$ (скорочене йонно-молекулярне рівняння).
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ (молекулярне рівняння);
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{Cl}^- = \text{Ca}^{2+} + 2\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ (повне йонно-молекулярне рівняння);
 $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ (скорочене йонно-молекулярне рівняння).

8.5 Добуток розчинності

Поняття «добуток розчинності» пов'язане з розчинами малорозчинних сильних електролітів. Більшість малорозчинних електролітів в дуже розведених розчинах дисоціюють повністю, тобто їх можна розглядати як сильні електроліти. Тому всі наведені нижче міркування відносяться не тільки до розчинів солей, але й до розчинів основ, таких як $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ і ін. При постійній температурі в насиченому розчині малорозчинного електроліту встановлюється рівновага між твердою фазою та йонами в розчині:



з урахуванням повної дисоціації електроліту:



Застосуємо до цієї рівноваги закон діючих мас та запишемо вираз для константи рівноваги:

$$K = \frac{[\text{K}^{Y+}]^x \cdot [\text{A}^{X-}]^y}{[\text{K}_x\text{A}_{y(\text{T})}]}.$$

Концентрація твердої фази $[\text{K}_x\text{A}_{y(\text{T})}] = \text{const}$, тому:

$$K \cdot [\text{K}_x\text{A}_{y(\text{T})}] = [\text{K}^{Y+}]^x \cdot [\text{A}^{X-}]^y = \text{ДР} = \text{const}.$$

При постійній температурі в насиченому розчині добуток рівноважних концентрацій (або активностей) йонів, на які дисоціює електроліт, з урахуванням ступенів, відповідних стехіометричним коефіцієнтам у рівнянні дисоціації, є незмінним. Його називають **добутком розчинності (ДР)** малорозчинного електроліту.

Значення DP – довідникова величина, яка характеризує здібність електроліту розчинятися. Чим менше значення DP , тим гірше розчиняється сполука. При внесенні в розчин надлишку йонів K^{Y+} або A^{X-} випаде додаткова кількість осаду, зміняться концентрації йонів в розчині (зміщення рівноваги дисоціації вліво за принципом Ле Шательє), але величина DP залишиться постійною при незмінній температурі.

Умовою утворення осаду є перевищення добутку концентрації утворених йонів над величиною добутку розчинності: $c^x(K^{Y+}) \cdot c^y(A^{X-}) > DP$. Якщо в розчині $c^x(K^{Y+}) \cdot c^y(A^{X-}) < DP$ осад не утворюється, електроліт буде розчинятися до тих пір, поки добуток концентрації йонів не зрівняється зі значенням DP .

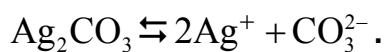
Розчинність S , що дорівнює молярній концентрації речовини в насиченому розчині, і добуток розчинності DP малорозчинного електроліту взаємопов'язані. Рівноважні молярні концентрації йонів насиченого розчину пов'язані з розчинністю співвідношеннями:

$$[K^{Y+}] = x \cdot S \text{ моль/л};$$

$$[A^{X-}] = y \cdot S \text{ моль/л}.$$

$$\text{Отже: } DP = (x \cdot S)^x \cdot (y \cdot S)^y.$$

Для того, щоб визначити розчинність солі в моль/л, треба написати рівняння дисоціації солі. Розглянемо дисоціацію аргентум карбонату:



$$DP = [Ag^+]^2 \cdot [CO_3^{2-}].$$

Якщо концентрація Ag_2CO_3 була S моль/л, то $[Ag^+] = 2 \cdot S$ моль/л, а $[CO_3^{2-}] = S$ моль/л, тоді

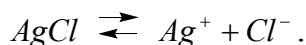
$$DP = (2 \cdot S)^2 \cdot S = 4 \cdot S^3; S = \sqrt[3]{\frac{DP}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,2 \cdot 10^{-12}}{4}} = 0,67 \cdot 10^{-4} \text{ моль/л}.$$

За умови, що $M(Ag_2CO_3) = 276$ г/моль, $S = 0,67 \cdot 10^{-4} \cdot 276 = 1,85 \cdot 10^{-2}$ г/л.

Щоб визначити, чи буде утворюватися осад аргентум карбонату при концентраціях йонів, наприклад, $c(Ag^+) = 5 \cdot 10^{-10}$ моль/л; $c(CO_3^{2-}) = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, треба розрахувати **добуток концентрації йонів (ДК)**:

$$DK = (5 \cdot 10^{-10})^2 \cdot 1 \cdot 10^{-3} = 2,5 \cdot 10^{-22} < DP - \text{осад не випадає}.$$

Добуток розчинності дозволяє визначити умови утворення і розчинення осаду. Якщо добуток рівноважних концентрацій йонів у насиченому розчині дорівнює DP малорозчинного електроліту, то гетерогенна система знаходиться у стані рівноваги:



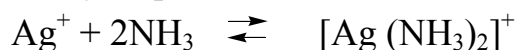
$$DP_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-].$$

Малорозчинний електроліт випадає в осад, коли добуток рівноважних концентрацій йонів більший за значення ДР:



Оскільки ДР при певній температурі є сталою величиною, то підвищення концентрації одного з йонів, на які дисоціює сполука, призводить до зменшення концентрації іншого. Якщо до насиченого розчину $AgCl$ додати розчин сполуки, яка містить йон Ag^+ або Cl^- , то рівновага $AgCl \rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$ порушується і згідно з принципом Ле Шательє зміщується ліворуч, тобто з розчину почне випадати $AgCl$.

У свою чергу осад розчиняється, коли один з його йонів утворює малорозчинну сполуку, слабкий електроліт, комплексний йон або бере участь у реакції окиснення-відновлення. Якщо до гетерогенної системи, яка складається з осаду $AgCl$ і насиченого розчину його йонів, додати концентрований розчин NH_3 , то внаслідок комплексоутворення



зменшується концентрація катіонів Ag^+ у розчині, що спричиняє додаткове розчинення осаду. Це має велике практичне значення в процесах осаджування, розчинення, висолювання в аналітичній хімії та хімічній технології.

8.6 Дисоціація води. Водневий показник (рН). Кислотно-основні індикатори. Буферні розчини

Чиста вода є слабким електролітом, який в незначній мірі проводить електричний струм. Насправді, при $22^\circ C$ її ступінь електролітичної дисоціації дорівнює $1,8 \cdot 10^{-9}$, тобто дисоціює тільки одна молекула з 555 000 000 молекул води. Однією з причин такої незначної дисоціації води є те, що цей процес пригнічується дією водневих зв'язків, які типові для води. Дисоціацію води можна записати таким чином:



Для спрощення і зручності рівняння записують у такому вигляді:



Застосувавши до цієї рівноваги закон діючих мас, маємо:

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]},$$

де K_d – константа електролітичної дисоціації води, яка дорівнює $1,8 \cdot 10^{-16}$.

$$K_d = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Оскільки ступінь дисоціації води дуже маленька величина, то практично

$[H_2O] = \text{const}$ (кількість дисоційованих молекул не враховують). $[H_2O] = 1000/18 = 55,56$ (моль/л), тоді $K_d \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$. Таким чином,

$$[H^+][OH^-] = 10^{-14}.$$

Добуток концентрації йонів гідрогену і гідроксид-іонів за сталої температури є сталою величиною, яку називають йонним добутком води K_{H_2O} .

$$K_{H_2O} = [H^+][OH^-] = 10^{-14}.$$

При кімнатній температурі нейтральні розчини мають однакову концентрацію: $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ моль/л и $K_{H_2O} = 10^{-14}$. Таке ж саме значення K_{H_2O} мають при такій же температурі і водні розчини кислот і основ. Тому, якою б не була концентрація йонів гідрогена, концентрація гідроксид-іонів не матиме нульового значення і навпаки. Це дає можливість розраховувати концентрацію $[H^+]$ або $[OH^-]$, якщо одна з цих величин відома:

$$[H^+] = \frac{10^{-14}}{[OH^-]}; \quad [OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^]}.$$

У чистій воді $[H^+] = [OH^-] = 1 \cdot 10^{-7}$ моль/л.

У кислому розчині $[H^+] > [OH^-]$ (тобто $[H^+] = 10^{-6}, 10^{-5}, \dots$ моль/л).

У лужному розчині $[H^+] < [OH^-]$ (тобто $[H^+] = 10^{-8}, 10^{-9}, \dots$ моль/л).

Проте записувати концентрацію йонів H^+ або OH^- через від'ємний ступінь не зовсім зручно. Ось чому кислотні властивості розчинів датський біохімік С. Серенсен (1909 р.) запропонував характеризувати величиною *водневого показника рН*, який визначають за співвідношенням:

$$pH = -\lg[H^+];$$

аналогічно концентрацію гідроксид-іонів характеризують *гідроксидним показником*:

$$pOH = -\lg[OH^-];$$

$$pH + pOH = 14.$$

Відповідно у чистій воді $pH = pOH = 7$ (нейтральне середовище).

У кислому розчині $pH < 7$, а $pOH > 7$.

У лужному розчині $pH > 7$, а $pOH < 7$.

Розчини, значення рН яких знаходяться в інтервалі від 0 до 3, належать до сильноокислих; при $pH = 4 \dots 6$ – слабокисле середовище. Слаболужні розчини мають $pH = 8 \dots 10$, а сильно лужні – $pH = 11 \dots 14$.

Розчини, в яких $[H^+] > 1$ моль/л мають негативні значення рН. Так, якщо $[H^+] = 2$ моль/л, то $pH = -0,3$.

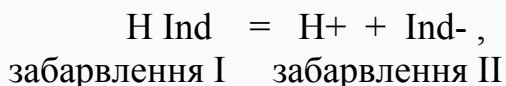
При $[H^+] < 10^{-14}$ моль/л $pH > 14$. Так, якщо $[H^+] = 0,5 \cdot 10^{-14}$, то $pH = 14,3$.

У разі розчинів сильних електролітів замість концентрації користуються активністю. Тому при необхідності більш точних розрахунків в таких розчинах слід визначати не рН, а $pa(H^+)$:

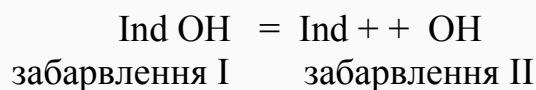
$$p\alpha(H^+) = -\lg \alpha(H^+) = pH - \lg \gamma(H^+).$$

Виміряти рН можна потенціометричним методом за допомогою скляних електродів, потенціал яких змінюється в залежності від активності катіонів H^+ в розчині. Приблизне значення рН можна визначити за допомогою кислотно-основних індикаторів. *Кислотно-основні індикатори* — це речовини, які змінюють забарвлення в залежності від рН розчину. Індикатори - це слабкі основи або кислоти (барвники органічного походження), які при зміні рН розчину змінюють свою структуру й відповідно забарвлення.

Наприклад:



або



Найчастіше використовувані індикатори:

- 1) тимоловий синій (червоний – жовтий):
– перша зміна при $pH = 1,2 \div 2,8$;
– друга зміна (жовтий – синій): $pH = 8 \div 9,6$;
- 2) метиловий оранжевий (червоний – жовтий): $pH = 3,2 \div 4,4$;
- 3) бромкрезоловий зелений (жовтий – синій); $pH = 3,8 \div 5,4$;
- 4) метиловий червоний (жовтий – червоний); $pH = 4,8 \div 6,0$;
- 5) бромтимоловий синій (жовтий-синій); $pH = 6,0 \div 7,6$;
- 6) тимоловий червоний (жовтий-червоний); $pH = 6,8 \div 8,4$;
- 7) фенолфталеїн (безбарвний-рожевий); $pH = 8,2 \div 10$.

Кожний індикатор має певний інтервал рН, в якому відбувається зміна його забарвлення. Цей інтервал називається інтервалом переходу індикатора. Якщо інтервал переходу знаходиться в межах $pH < 7$, індикатор може використовуватися для визначення кислотного середовища (метиловий оранжевий), якщо $pH > 7$ - для визначення лужного середовища (фенолфталеїн).

Індикатори змінюють забарвлення в дуже вузькому інтервалі рН, тому найчастіше використовують **універсальний індикатор** — це суміш індикаторів, яка дає поступову зміну забарвлення в широкому діапазоні рН. За забарвленням розчину можна приблизно визначити значення рН.

Вивчення рН розчинів має велике практичне значення в хімії, біології, медицині, харчовій промисловості, сільському господарстві тощо.

Буферні розчини. У хімії, біології, медицині, у промисловому виробництві для перебігу тих або інших процесів часто потрібно забезпечувати сталість значень рН. Для забезпечення сталого значення рН використовують буферні розчини.

Буферними називають розчини, рН яких практично не змінюється від додавання до них невеликих кількостей сильної кислоти або лугу, а також при розведенні. Найпростіший буферний розчин – це суміш слабкої кислоти і солі, що має з цією кислотою загальний аніон (наприклад, суміш оцтової кислоти

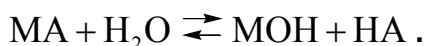
CH_3COOH і ацетату натрію CH_3COONa), або суміш слабкої основи і солі, що має з цією основою загальний катіон (наприклад, суміш гідроксиду амонію NH_4OH з хлоридом амонію NH_4Cl).

Кожен буферний розчин має певну буферну ємність. *Буферна ємність* визначається кількістю еквівалентних мас кислоти (лугу), яку слід додати, щоб величина рН 1 л буферного розчину змінилась на одиницю.

8.7 Гідроліз солей

Взаємодія речовини з водою, яка призводить до сполучення складових частин речовини зі складовими частинами води називається гідролізом (гідроліз у перекладі означає «розкладання водою»). Гідролізуватися можуть хімічні сполуки різних класів: солі, вуглеводи, білки, етери, жири тощо. У водних розчинах відбувається реакція взаємодії між йонами солі й води. У результаті такої взаємодії один з йонів води (H^+ або OH^-) зв'язується йонами солі в слабо дисоційовану частинку або важко розчинну речовину, а другий йон води накопичується в розчині і надає йому кислу або лужну реакцію.

Процес обмінної взаємодії йонів солі й води, внаслідок чого рівновага електролітичної дисоціації води порушується (змінюється рН середовища), називається гідролізом. Наслідком гідролізу є утворення слабого електроліту. Гідроліз перебігає по-різному, в залежності від сили кислоти та основи, з яких утворилася сіль:



Процес гідролізу — це процес зворотній, тому для нього можна визначити константу рівноваги K або константу гідролізу солі K_{Γ} :

$$K = \frac{[MOH] \cdot [HA]}{[MA] \cdot [H_2O]}.$$

З того, що $[H_2O] = \text{const}$ для розведених розчинів, з цього випливає, що:

$$K \cdot [H_2O] = \text{const} = K_{\Gamma}, \quad K_{\Gamma} = \frac{[MOH] \cdot [HA]}{[MA]}.$$

Значення K_{Γ} солі характеризує здатність даної солі до гідролізу: чим більше K_{Γ} , тим у більшій мірі сіль підлягає гідролізу.

У залежності від сили вихідних кислоти і основи, солі можна розподілити на чотири типи:

1. Солі, що утворені сильною основою і слабкою кислотою: $NaCN, CH_3COONa, Na_2CO_3, Na_2S$;

2. Солі, що утворені слабкою основою і сильною кислотою: $NH_4Cl, Cu(NO_3)_2, ZnSO_4, FeCl_3$;

3. Солі, що утворені слабкою основою і слабкою кислотою:
 $\text{NH}_4\text{CN}, \text{CH}_3\text{COONH}_4, (\text{NH}_4)_2\text{S}, \text{Cu}(\text{NO}_2)_2$;

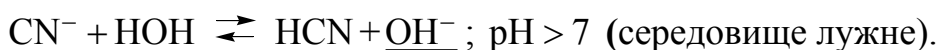
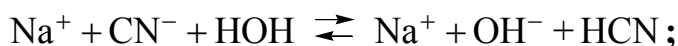
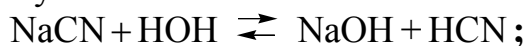
4. Солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою:
 $\text{NaCl}, \text{K}_2\text{SO}_4, \text{Ca}(\text{NO}_3)_2, \text{CsBr}$.

Солі першого – третього типів піддаються гідролізу, солі четвертого типу гідролізу не піддаються.

Розглянемо гідроліз солей кожного типу:

1. Гідроліз за аніоном

Солі, що утворені *слабкими кислотами і сильними основами*, гідролізуються за аніоном:



Отже, CN^- як йони слабкої кислоти взаємодіють з водою, відтягують від неї Гідроген і утворюють слабкий електроліт (ціанідну кислоту). Таким чином, при гідролізі солі, що утворена слабкою кислотою і сильною основою, *в реакцію з водою вступає тільки аніон*.

Водні розчини солей, утворених слабкими кислотами і сильними основами, мають лужну реакцію середовища ($\text{pH} > 7$).

Для такого типу солей константу гідроліза визначають за рівнянням:

$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{HCN}] \cdot [\text{OH}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{CN}^-] \cdot [\text{H}^+]},$$

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{H_2O}}{K_{\text{к-ти}}}.$$

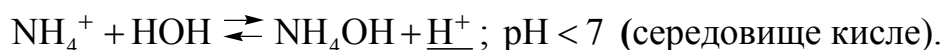
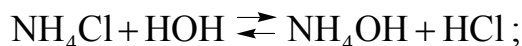
де K_{H_2O} – йонний добуток води;

$K_{\text{к-ти}}$ – константа дисоціації слабкої кислоти HCN.

Чим більш слабкою буде кислота, тим сильніше її солі підлягають гідролізу.

2. Гідроліз за катіоном

Солі, що утворені слабкими основами і сильними кислотами, гідролізуються за катіоном:



У реакцію з водою вступає тільки катіон. Водні розчини солей, утворених слабкими кислотами і сильними основами, мають кислу реакцію середовища ($\text{pH} < 7$).

Для такого типу солей константу гідроліза визначають за рівнянням:

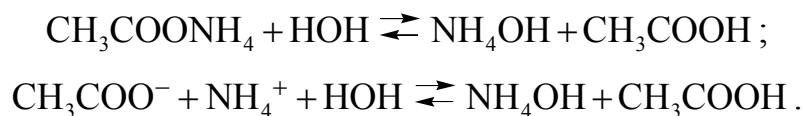
$$K_{\Gamma} = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]} \cdot \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}},$$

де $K_{\text{осн}}$ – константа дисоціації слабкої основи NH_4OH .

Чим більш слабка основа, тим у більшій мірі підлягають гідролізу солі, що утворені нею.

3. Гідроліз за катіоном і аніоном (спільний гідроліз)

Солі, що утворені слабкими основами і слабкими кислотами, гідролізуються і за катіоном, і за аніоном. Гідроліз може відбуватися значною мірою:



У реакцію з водою вступає і катіон і аніон. $\text{pH} \sim 7$ (основа і кислота, якими утворена сіль, близькі за силою), тому немає надлишку ні йонів $[\text{H}^+]$, ні йонів $[\text{OH}^-]$.

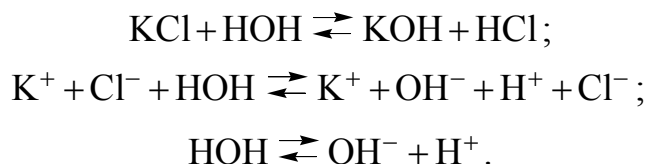
Для такого типу солей константу гідроліза визначають за рівнянням:

$$K_{\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}}},$$

де $K_{\text{к-ти}}$ – константа дисоціації слабкої кислоти CH_3COOH , $K_{\text{осн}}$ – константа дисоціації слабкої основи NH_4OH .

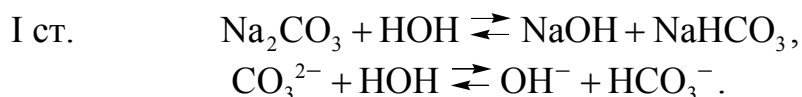
Чим більш слабкі кислота і основа, тим більше буде K_{Γ} і тим в більшій мірі сіль підлягає гідролізу.

4. Сіль, що утворена сильною основою і сильною кислотою гідролізу не підлягає:

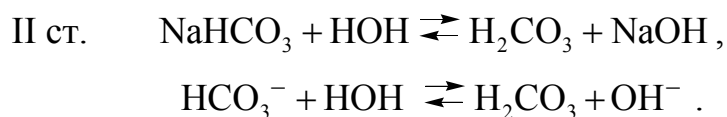


Процес гідролізу солей, що утворені сильною основою і сильною кислотою зведений до процесу дисоціації молекул води і вести розмову про гідроліз не варто. Таким чином, солі, що утворені сильною основою і сильною кислотою гідролізу не підлягають, тому що рівновага між недисоційованими молекулами і йонами води не порушується.

Гідроліз солей, що утворені слабкою багатоосновною кислотою або слабкою багатокислотою основою, перебігає поступово у декілька стадій:



$$K_{(\text{I})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}}.$$



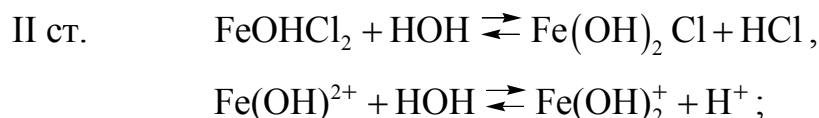
$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3}},$$

де $K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3}$ і $K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}$ - константи дисоціації карбонатної кислоти за першим і другим ступенем.

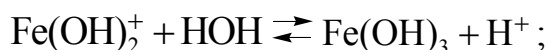
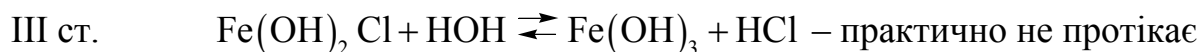
$K_{(\text{I})\text{H}_2\text{CO}_3} > K_{(\text{II})\text{H}_2\text{CO}_3}$ відповідно $K_{(\text{I})\Gamma} > K_{(\text{II})\Gamma}$. Тому гідроліз за першим ступенем завжди перебігає в значно більшій мірі, ніж за другим. Гідроліз за третім ступенем — проблематичний:



$$K_{(\text{I})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{III})\text{Fe}(\text{OH})_3}}.$$



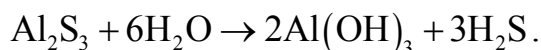
$$K_{(\text{II})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{Fe}(\text{OH})_3}}.$$



$$K_{(\text{III})\Gamma} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{I})\text{Fe}(\text{OH})_3}}.$$

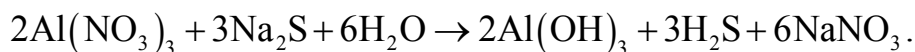
Повний гідроліз. Для повного протікання гідролізу потрібно, щоб сіль була утворена дуже слабкою кислотою і дуже слабкою основою. Крім того, бажано, щоб один з продуктів гідролізу йшов за сферою реакції у вигляді газу. (Малорозчинні речовини, що залишаються в контакті з розчином, взагалі кажучи, не йдуть з сфери реакції, оскільки все одно в якійсь мірі розчиняються). Тому повному гідролізу піддаються зазвичай солі газоподібних або нестійких кислот: сульфідної, карбонатної, почасти – сульфітної. Солі, які

повністю гідролізуються (карбонати, сульфіді алюмінію, хрому (III), заліза (III)) не можна отримати реакціями обміну у водних розчинах. Замість очікуваних продуктів у результаті реакції ми отримаємо продукти гідролізу. Гідроліз ускладнює перебіг багатьох інших реакцій обміну. Так, при взаємодії карбонату натрію з сульфатом міді в осад зазвичай випадає основний карбонат міді $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. У таблиці розчинності для солей, що повністю гідролізуються, стоїть риска. Прикладом такої солі є сульфід алюмінію:



Гідроліз перебігає в одну стадію і до кінця (повний гідроліз), тому що гідроліз катіона і аніона підсилюється один одним і рівновага зміщується в бік утворення кінцевих продуктів.

Важливим є процес посилення гідролізу в результаті реакції обміну між солями. Наприклад:



Мала б утворитися сіль — сульфід алюмінію, але гідроліз такої солі йде до кінця, тому в реакції обміну утворюються одразу продукти гідролізу солі: $\text{Al}(\text{OH})_3$ і H_2S . Для подібних солей у таблиці розчинності стоїть риска.

Кількісно гідроліз оцінюють за ступенем і константою гідролізу. Ступінь гідролізу h виражає частку гідролізованих молекул і може бути виражена відношенням числа молів солі, що піддалися гідролізу, до загального числа молів солі, або відношенням концентрації солі, що піддалася гідролізу $c_{\text{г}}$, до концентрації розчиненої солі c : $h = \frac{c_{\text{г}}}{c}$. Ступінь гідролізу залежить від природи солі, її концентрації і температури розчину. З розбавленням і підвищенням температури розчину ступінь гідролізу зростає. Повніше характеризує гідроліз *константа гідролізу* $K_{\text{г}}$.

Величина *константи гідролізу* $K_{\text{г}}$ залежить від величини константи дисоціації відповідного слабкого електроліту і для :

$$1) \text{гідролізу за аніоном: } K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}}};$$

$$2) \text{гідролізу за катіоном: } K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{осн}}};$$

$$3) \text{гідролізу за катіоном і аніоном: } K_{\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{к-ти}} \cdot K_{\text{осн}}}.$$

Якщо гідроліз солі відбувається у дві стадії, то константу гідролізу за першою стадією розраховують за відповідним рівнянням:

$$K_{(\text{I})\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{к-ти}}} \text{ або } K_{(\text{I})\text{г}} = \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{(\text{II})\text{осн}}},$$

а за другою стадією:

$$K_{(II)Г} = \frac{K_{H_2O}}{K_{(I)к-ти}} \text{ або } K_{(II)Г} = \frac{K_{H_2O}}{K_{(I)осн}},$$

де $K_{(I)к-ти}$ і $K_{(II)к-ти}$, $K_{(I)осн}$ і $K_{(II)осн}$ – константи дисоціації за першим і другим ступенем відповідно кислоти (у випадку гідролізу за аніоном) або основи (у випадку гідролізу за катіоном). Оскільки константи дисоціації кислот і основ за першим ступенем, як правило, значно більші ніж константи дисоціації за другим ступенем, то $K_{(II)Г} \ll K_{(I)Г}$. Тому в приблизних розрахунках, що пов'язані з гідролізом солей слабких багатоосновних кислот або слабких багатокислотних основ, можна брати до уваги тільки гідроліз за першою стадією.

Величини K_r і ступеня гідролізу h пов'язані між собою співвідношенням, що аналогічне до закону розбавлення Оствальда:

$$K_r = h^2 c / (1 - h),$$

а при малих значеннях h : $K_r = h^2 c$.

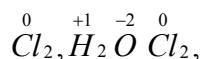
Тобто, ступінь гідролізу тим більша, чим нижча концентрація розчину. Гідроліз – процес ендотермічний, тому константа гідролізу і, відповідно, ступінь гідролізу з підвищенням температури збільшуються.

Тема 9 Окисно-відновні реакції

9.1 Ступінь окиснення елементів

Хімічні зв'язки між атомами різних елементів несиметричні. В молекулах складних речовинах мають місце, як правило, полярні ковалентні зв'язки. В йонних сполуках ця нерівномірність розподілу електронів максимальна – при утворенні речовин з йонним зв'язком валентні електрони практично повністю переходять від атома одного елемента до атома іншого елемента. Нерівномірність розподілу електронів між атомами в сполуках дістала назву окислюваності. При цьому елемент, електрони якого зміщуються до атомів іншого елемента, виявляє позитивну окислюваність. Елемент, до атомів якого зміщуються електрони, проявляє негативну окислюваність. Для обліку перерозподілу електронної щільності, який відбувається в процесі окисно-відновної реакції, вводиться поняття ступеня окиснення.

Ступінь окиснення – це умовний заряд, якого набув би атом в молекулі, за умови, що електронні пари, які здійснюють хімічних зв'язок, повністю зміщені в бік більш електронегативного атома. Ступінь окиснення, на відміну від валентності, може мати позитивне, негативне і нульове значення. Це значення зі знаком плюс чи мінус перед арабською цифрою зазначається над символом елемента. Наприклад:



Правила визначення ступеня окиснення

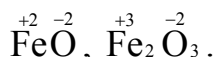
1. Алгебраїчна сума ступенів окиснення всіх атомів у молекулі має дорівнювати нулю, а у складному йоні – заряду йона.
2. Ступінь окиснення атомів у простих речовинах дорівнює нулю.
3. Ступінь окиснення металів у сполуках завжди позитивний.

Певні метали мають **сталій ступінь окиснення**:

Li, Na, K, Rb, Cs, Fr (лужні метали) в усіх сполуках мають ступінь окиснення **+1**;

Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra (лужно-земельні) та Zn мають ступінь окиснення **+2**; у Al **+3**.

Інші метали мають змінний ступінь окиснення:



4. Гідроген у більшості сполук має ступінь окиснення **+1**. Винятки – гідриди металів, де Гідроген має ступінь окиснення **-1**: $\overset{+1}{\text{Na}}\overset{-1}{\text{H}}, \overset{+2}{\text{Ca}}\overset{-1}{\text{H}}_2$.

5. Ступінь окиснення Флуора – завжди **-1**.

6. Оксиген у більшості сполук має ступінь окиснення **-2**.

Винятки: $\overset{+1}{\text{H}}_2\overset{-1}{\text{O}}_2, \overset{+2}{\text{Ba}}\overset{-1}{\text{O}}_2, \overset{+2}{\text{O}}\overset{-1}{\text{F}}_2$.

7. Ступінь окиснення металів у солях рахується за зарядом кислотного залишку.

8. Ступінь окиснення атома, який утворює простий йон (складається з одного атома) дорівнює заряду цього йона:

Ca^{2+} – (заряд йона позначають праворуч від символу зі знаком плюс чи мінус після арабської цифри, а ступінь окиснення над символом). Кальцій проявляє ступінь окиснення **+2**.

Вищий ступінь окиснення елемента у сполуках дорівнює номеру групи періодичної системи, в якій знаходиться елемент (виняток – елементи II періоду, які не мають d-підрівня – O, F, метали підгрупи міді, метали восьмої групи). Мінімальний ступінь окиснення неметалів негативний і дорівнює N-8, де N- номер групи, в якій знаходиться елемент.

Наприклад, у Нітрогена може бути різний ступінь окиснення в сполуках: $\overset{-3}{\text{N}}\text{H}_3, \overset{+1}{\text{N}}_2\text{O}, \overset{+2}{\text{N}}\text{O}, \overset{+3}{\text{N}}_2\text{O}_3, \overset{+4}{\text{N}}\text{O}_2, \overset{+5}{\text{N}}_2\text{O}_5$. Найвищий ступінь окиснення дорівнює **+5**, а найнижчий дорівнює **-3**.

Враховуючи вищезазначені правила, можна розрахувати ступінь окиснення будь-якого елемента в його сполуках. Визначимо, наприклад, ступінь окиснення Мангану в KMnO_4 . Позначимо ступінь окиснення мангану за x . Тоді, пам'ятаючи, що ступінь окиснення калію **+1**, а кисню **-2**, матимемо:

$$\overset{+1}{\text{K}}\overset{x}{\text{Mn}}\overset{-2}{\text{O}}_4; \quad +1 + x + 4(-2) = 0$$
$$x = +7.$$

Визначимо ступінь окиснення Хрому у складному йоні $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$:
позначимо ступінь окиснення хрому за x , тоді матимемо:

$$2x + 7(-2) = -2;$$

$$2x = -2 + 14 = 12;$$

$$x = +6.$$

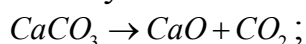
Щоб встановити ступінь окислення елементів у сполуках, можна користуватися таблицею електронегативностей (ЕН) елементів, маючи при цьому на увазі, що при утворенні хімічного зв'язку електрони зміщуються до атома більш електронегативного елемента. У сполуці PI_3 $ЕН(P) = 2.2$; $ЕН(I) = 2.6$, спільні електрони зміщені до атомів йоду і ступені окислення фосфору і йоду дорівнюють відповідно +3 і -1.

Не слід плутати поняття «ступінь окислення» і «валентність». Валентність – це кількість хімічних зв'язків, утворених атомом елемента, при цьому не береться до уваги електронегативність елемента і зміщення електронних хмар. Валентність не може бути позитивною або негативною.

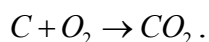
9.2 Загальні поняття про окисно-відновні реакції

Хімічні реакції можна поділити на два типи:

– реакції, що відбуваються без зміни ступеня окиснення:

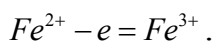
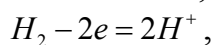
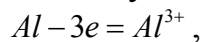


– реакції, що відбуваються зі зміною ступеня окиснення:

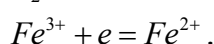
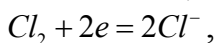
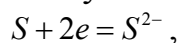


Окисно-відновні реакції – це реакції, які супроводжуються зміною ступенів окиснення атомів, що входять до складу реагуючих речовин.

Окиснення – це процес віддавання електронів атомом, молекулою або йоном; ступінь окиснення при цьому підвищується:

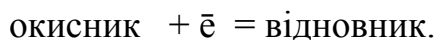
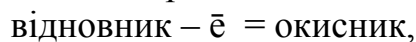


Відновлення – це процес приєднання електронів атомом, молекулою або йоном; ступінь окиснення при цьому знижується:



Атоми, молекули або йони, що віддають електрони, називають *відновниками*. Під час реакції вони окиснюються. Атоми, молекули або йони, що приєднують електрони, називають *окисниками*. Під час реакції вони відновлюються.

Окиснення завжди супроводжується відновленням; відновлення завжди пов'язане з окисненням, що можна зобразити відповідними рівняннями:



У цих реакціях число електронів, відданих відновником дорівнює числу електронів, приєднаних окисником.

Елементи, які знаходяться у вищому ступені окиснення, можуть тільки відновлюватися, тобто бути тільки окисниками, тому що їх атоми спроможні лише приймати електрони.

Елементи, які знаходяться у нижчому ступені окиснення, можуть лише приймати електрони тобто **бути тільки відновниками.** Речовини, що містять елементи в проміжних ступенях окиснення, можуть як віддавати, так і приймати електрони.

Типові окисники:

– прості речовини з високим значенням електронегативності: F₂, Cl₂, Br₂, J₂, O₂, N₂ та ін.;

– сполуки, що містять атоми елементів з максимальним ступенем окиснення: KMnO₄, K₂Cr₂O₇, HNO₃, PbO₂, Mn₂O₇, CrO₃, H₂SO₄конц., HClO₄ та ін.

Типові відновники:

– всі метали в елементному стані: K, Na, Ba, Ca, Fe, Zn, Mn та ін.;

– сполуки, що містять атоми елементів з мінімальним ступенем окиснення: HJ, HBr, HCl, H₂S, NH₃, KJ, NaBr, Na₂S, FeSO₄, MnSO₄, Cr₂(SO₄)₃, HNO₂, H₂SO₃ та ін.;

– деякі неметали в елементному стані: H₂, C, S, P, B та ін.

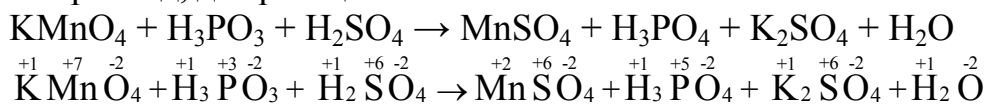
9.3 Складання рівнянь окисно-відновних реакцій

Метод електронного балансу. Будь-який окисно-відновний процес умовно можна поділити на дві напівреакції, одна з яких є реакцією окиснення, а друга – реакцією відновлення. В цих реакціях кількість електронів, які віддає відновник та приймає окисник, може бути різною, а для складання рівнянь ця кількість повинна бути однаковою. Тому при складанні окисно-відновних реакцій застосовується метод електронного балансу: для числа відданих і приєднаних електронів у напівреакціях знаходять найменше спільне кратне число, за яким легко знайти найменшу кількість молекул окислювача і відновника, які брали участь у реакції, і розставити коефіцієнти в рівнянні.

Правила складання рівнянь методом електронного балансу

1. Визначають ступені окиснення елементів.

Наприклад, для реакції:

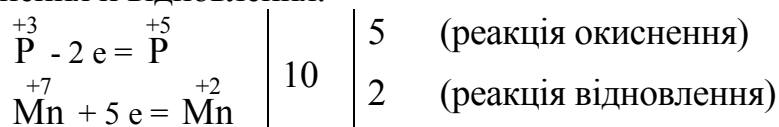


2. Визначають атоми, які змінюють свій ступінь окиснення:

ступінь окиснення змінюють **Mn** і **P**.

3. Записують рівняння електронного балансу, і розраховують кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4. Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення.



5. Знайдені коефіцієнти підставляють у рівняння реакції перед відповідними формулами речовин у лівій і правій частинах:



6. Підбирають коефіцієнти для решти учасників реакції:

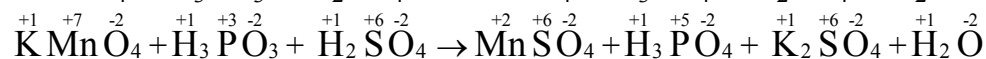


Метод напівреакцій ґрунтується на складанні йонних рівнянь для процесів окиснення і відновлення з подальшим їх підсумуванням відповідно до загального рівняння, оскільки в розчинах електролітів реакції перебігають не між окремими елементами, а між йонами.

Правила складання окисно-відновних реакцій йонно-електронним методом (методом напівреакцій)

1. Розраховують ступені окиснення елементів.

Наприклад, для реакції:



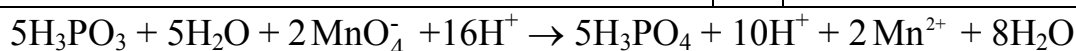
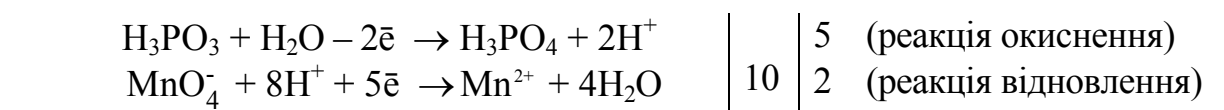
2. Записують реакцію у вигляді йонного рівняння і з'ясовують, елементи яких частинок (йонів або молекул) змінили ступінь окиснення.



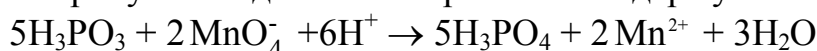
У цьому випадку змінили ступені окиснення: **P**, який входить до складу молекул H_3PO_3 та H_3PO_4 , а також **Mn**, який входить до складу йонів MnO_4^- та Mn^{2+} .

3. Записують рівняння напівреакцій, для яких розраховують кількість електронів, які віддає відновник і приймає окисник.

4. Зрівнюють кількості приєднаних і відданих електронів введенням множників, виходячи з найменшого загального кратного для коефіцієнтів у процесах окиснення й відновлення. А також зрівнюють кількість атомів елементів у напівреакції. **Слід пам'ятати**, що в окисно-відновних реакціях велику роль відіграє характер середовища (кисле, лужне, нейтральне). У **кислому середовищі** надлишок Оксигену в йоні забирається йонами H^+ , недолік компенсується H_2O ; у **лужному і нейтральному середовищах** надлишок Оксигену в йоні забирається H_2O , недолік компенсується OH^- йонами.



Скорочуємо подібні члени рівняння і одержуємо:



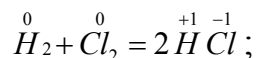
5. Записують рівняння в молекулярному вигляді, при цьому переносять знайдені коефіцієнти та проводять перевірку:



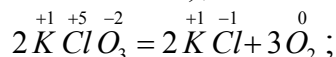
9.4 Типи окисно-відновних реакцій

Всі окисно-відновні реакції поділяють на три групи:

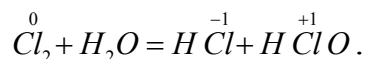
– *міжмолекулярні реакції*, в яких ступінь окиснення змінюють атоми елементів, що входять до складу різних речовин:



– *внутрішньо молекулярні реакції*, в яких атоми елементів, що змінюють ступінь окиснення, входять до складу однієї сполуки (іноді це атоми одного елемента з різними ступенями окиснення);



– реакції диспропорціонування (самоокиснення-самовідновлення), в яких атоми одного й того самого елемента з проміжним ступенем окиснення є як окисниками, так і відновниками:



Тема 10 Загальні властивості металів

10.1 Порівняльна характеристика металів головних і побічних підгруп

Атоми металів, як правило, мають у зовнішньому електронному шарі 1-3 електрони. Потенціал йонізації металів має низьке значення, тому атоми металів легше віддають свої електрони, ніж приєднують їх, і перетворюються на позитивно заряджені йони.

Це означає, що ті елементи, атоми яких мають s^2p^6 -конфігурацію електронів передостаннього енергетичного рівня і містять 1–2 електрони на останньому рівні, виявляють вищу металічну активність. У підгрупах активність таких металів зростає зі збільшенням протонного числа їхніх атомів.

Так найактивнішими є метали головної підгрупи I групи. Особливо Fr. Активними металами є також елементи головної підгрупи II групи, і серед них найактивніший метал – радій.

Атоми металів побічних підгруп мають, як правило, у зовнішньому електронному шарі 1–2 електрони, а в передостанньому – більше восьми. Значення потенціалів йонізації атомів цих металів вищі, а їх активність із збільшенням протонного числа зменшується. Так, найактивнішим металом побічної підгрупи I групи є мідь, найменш активним – золото.

В атомах перехідних металів електрони заповнюють внутрішні енергетичні рівні, тому утримуються ядром сильніше, ніж електрони, розміщені на останньому енергетичному рівні. Цим і пояснюється той факт, що радіуси атомів елементів побічних підгруп менші, ніж передбачалися за аналогією з атомами металів головних підгруп за нормального заповнення електронних шарів. Тому й виникає різка зміна активностей металів головних і побічних підгруп.

Із відомих на сьогодні 118 елементів більше 80 відсотків є металами. Слово «метали» походить від грецького *metallon* – шахта, копалина. Однак з часом наповнення терміна змінилося і тепер в нього вкладають інший зміст. *Металами називаються речовини, які за звичайних умов виявляють особливі характерні властивості: високу електропровідність, теплопровідність, від'ємний температурний коефіцієнт електричної провідності, властивість добре відбивати світлові хвилі, пластичність.*

Метали в твердому стані – кристалічні речовини з металічним типом зв'язку. У перехідних металах зв'язок між атомами частково є ковалентним. У природі метали існують переважно у вигляді сполук – оксидів, сульфідів, сульфатів, хлоридів, карбонатів, фосфатів і нітратів.

У вільному стані в земній корі трапляються лише мідь, ртуть, срібло, золото, платина.

Усі метали, крім ртуті та францію, за звичайної температури – це тверді речовини кристалічної будови. У кристалічному стані вони добре відбивають світло і тому непрозорі, мають характерний металічний блиск. Найкраще відбивають світло індій та срібло, тому їх використовують для виготовлення дзеркал у прожекторах і рефлекторах. Майже всі метали (за винятком золота та міді) мають білий або сірий колір з різними відтінками. У порошкоподібному стані більшість металів набуває чорного або темно-сірого кольору. Усі метали добре проводять електричний струм і теплоту. Найкращі провідники електричного струму та теплоти – срібло і мідь.

Метали – пластичні речовини. Пластичність – це здатність легко змінювати форму під дією зовнішніх сил і зберігати одержану форму після припинення цієї дії. Найбільш пластичний метал – золото. З нього можна приготувати дуже тонку фольгу і тягнути тонкі нитки. Характерні фізичні властивості металів пояснюються особливостями їх внутрішньої структури: наявністю «електронного газу» – валентних електронів, делокалізованих по всьому простору кристалічної ґратки, що утворена позитивними йонами металу.

Таким чином, валентні електрони, які здійснюють хімічний зв'язок, належать не конкретним атомам, а всьому кристалу. Зв'язок, утворений подібним чином називають металевим.

10.2 Класифікація металів

Історично склався *геохімічний* поділ металів: *чорні* (залізо Fe, марганець Mn, хром Cr); *кольорові* – решта металів.

Насправді існує багато класифікацій металів – залежно від характерної ознаки, яка розглядається. При цьому один і той самий метал може одночасно належати до різних класифікаційних груп. З точки зору хімії найважливішою є класифікація на підставі електронної будови атомів.

За електронною конфігурацією валентних орбіталей метали поділяються на електронні родини:

-s-метали – лужні та лужноземельні метали, а також магній Mg і берилій Be;

-p-метали – алюміній Al, галій Ga, індій In, талій Tl (головна підгрупа III групи), германій Ge, олово Sn, свинець Pb (головна підгрупа IV групи), бісмут Bi (головна підгрупа V групи), полоній Po (головна підгрупа VI групи);

-d-метали – елементи побічних підгруп I-VIII груп періодичної системи;

-f-метали – лантаноїди і актиноїди.

Перші дві групи (s- і p-метали) іноді називають *простими* металами, а дві останні (d- і f-метали) – *перехідними*, оскільки вони виконують функцію неначе сполучної ланки між s- і p-металами і виявляють вторинну періодичність у змінюванні потенціалів йонізації, атомних радіусів, фізичних і хімічних властивостей.

За природним походженням (тобто за сумісним знаходженням в одних і тих мінералах, горних породах чи рудних копалинах) метали поділяють на такі групи:

- *лужні* (літій Li, натрій Na, калій K, рубідій Rb, цезій Cs, францій Fr);
- *лужноземельні* (кальцій Ca, стронцій Sr, барій Ba, радій Ra);
- *родина заліза* – залізо Fe, кобальт Co, нікель Ni;
- *платинові* – рутеній Ru, осмій Os, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, платина Pt;
- *лантаноїди* – 14 металів, що стоять у періодичній системі елементів після лантану $_{57}\text{La}$ – від церію $_{58}\text{Ce}$ до лютецію $_{71}\text{Lu}$;
- *актиноїди* – 14 металів після актинію $_{89}\text{Ac}$, починаючи від торію $_{90}\text{Th}$, і, закінчуючи лоуренсієм $_{103}\text{Lr}$;
- *рідкоземельні* – скандій Sc, ітрій Y, лантан La і лантаноїди.

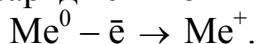
За характерними ознаками з урахуванням механічних, фізичних, хімічних та інших особливостей метали поділяються на численні групи:

- *важкі*, густина яких перевищує 5г/см^3 , наприклад: мідь Cu, цинк Zn, свинець Pb, ртуть Hg, *найважчим металом є осмій* ($22,6\text{г/см}^3$);
- *легкі*, що мають густину менше 5г/см^3 , наприклад: калій K, натрій Na, магній Mg, алюміній Al, *найлегший метал – літій* ($0,53\text{г/см}^3$);
- *легкоплавкі*, температури плавлення яких не перевищують 1500°C ; до легкоплавких металів належать францій, цезій, галій, калій, натрій, олово, *найлегкоплавкіший метал – ртуть Hg* ($T_{\text{плавл}} = -38,9^\circ\text{C}$);
- *тугоплавкі*, температури плавлення яких вище 1500°C : залізо, молібден, осмій, *найтугоплавкіший метал – вольфрам W* ($T_{\text{плавл}} = 3420^\circ\text{C}$);
- *рідкі*, вміст яких у земній корі надто низький, наприклад: літій Li, рубідій Rb, цезій Cs, молібден Mo, вольфрам W, берилій Be, цирконій Zr, гафній Hf, ванадій V, ніобій Nb, тантал Ta;
- *розсіяні* – метали, що не утворюють самостійних мінералів, а знаходяться у родовищах інших металів як домішки, до них належать галій Ga, талій Tl, рубідій Rb;
- *благородні*, які виявляють підвищену хімічну стійкість відносно окиснювальних і агресивних реагентів; благородними металами є золото Au, срібло Ag, платина Pt, паладій Pd, родій Rh, іридій Ir, рутеній Ru, осмій Os;

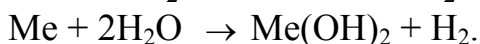
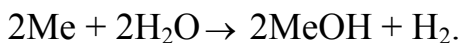
- *радіоактивні* – це метали, усі ізотопи яких мають радіоактивні властивості: технецій $_{43}\text{Tc}$, прометій $_{61}\text{Pm}$, полоній $_{84}\text{Po}$ і всі метали з більшими, ніж у полонія атомними номерами.

10.3 Хімічні властивості металів

З хімічної точки зору металами називаються прості речовини, атоми яких на зовнішній оболонці містять невелику кількість електронів (1–3), мають великі ефективні радіуси, низькі значення потенціалів йонізації та високі відновлювальні властивості. Вони легко втрачають валентні електрони, перетворюючись на позитивно заряджені йони – катіони:

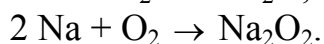
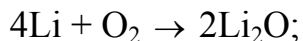


Відношення до води. Лужні й лужноземельні метали взаємодіють з водою. Внаслідок реакції виділяється водень і утворюються сильні основи – луги:

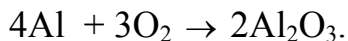


Взаємодія з елементарними окисниками. Завдяки великій відновній активності лужні метали взаємодіють з більшістю елементів, утворюючи бінарні сполуки, в яких неметали виявляють негативні ступені окиснення, найчастіше – мінімальні. Відносно до лужних металів всі елементи з високими електронегативностями є окисниками, в тому числі й водень.

– **З киснем** тільки літій окиснюється до *оксиду*, решта лужних металів дає *перокси*

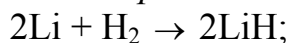


Метали, які розміщені в ряду активності від магнію до водню, також взаємодіють з киснем повітря при звичайній температурі, але на їх поверхні утворюється оксидна захисна плівка, яка захищає метал від подальшої взаємодії:

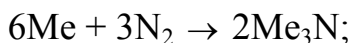


Ртуть і мідь вступають у взаємодію з киснем повітря тільки при нагріванні, а срібло, золото і платинові метали з киснем не реагують.

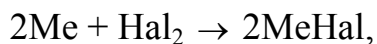
– **з воднем** лужні метали утворюють *гідриди*



– **з азотом** – *нітриди*;

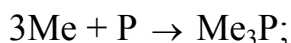


– **з галогенами** – *галіди*

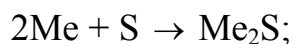


де Hal – F, Cl, Br, I;

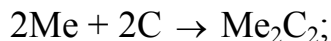
– **з фосфором** – *фосфіди*



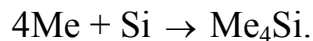
– з **сіркою** та її аналогами (Se, Te) у розплавленому стані чи при нагріванні – *халькогеніди*



– з **графітом** – *карбіди*



– з **кремнієм** – *силіциди*



Відношення до кислот. Взаємодія металів з кислотами визначається положенням металів в ряду електрохімічних потенціалів і самою кислотою.

За характером дії на метали кислоти умовно поділяють на дві групи:

а) кислоти «окисної дії» (HNO_3 ; $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{конц})}$, H_2SeO_4);

б) кислоти «неокисної дії» (HГал ; $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{розв})}$; H_3PO_4 і інші).

У кислотах «неокисної дії» окиснювальну функцію в реакціях з металами виконує йон H^+ згідно з рівнянням:



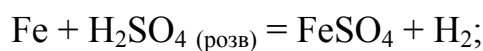
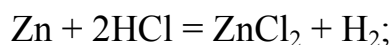
Продуктами реакції будуть відповідна сіль металу і водень. Реакція можлива, якщо:

а) електродний потенціал металу менший від потенціалу відновлення водню;

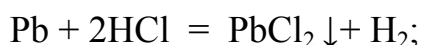
б) продуктом реакції є розчинна сіль, яка не утворює захисної плівки на поверхні металу.

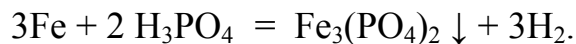
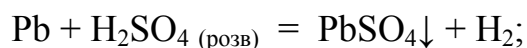
За стандартних умов з такими кислотами можуть взаємодіяти всі метали, що знаходяться у ряді активності до Гідрогену.

Наприклад:

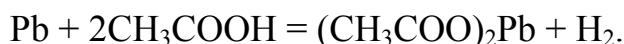


Якщо утворена сіль є нерозчинною і утворює на поверхні металу щільну плівку – осад, то настає пасивація металу і його розчинення припиняється. Цим явищем пояснюється стійкість свинцевих виробів до дії HCl і $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{розв})}$ залізних – до дії H_3PO_4 тощо:





Саме тому свинець використовується як кислотостійкий матеріал там, де можлива дія розведених хлоридної чи сульфатної кислот. Залізні деталі перед фарбуванням обробляють фосфатною кислотою (фосфатування) для створення на поверхні захисної плівки. Однак відносна стійкість свинцю до дії розведених хлоридної і сульфатної кислот не є запорукою стійкості його до дії інших кислот. Наприклад, він порівняно легко руйнується такою слабкою кислотою, як оцтова, оскільки утворений ацетат свинцю – розчинна сіль:

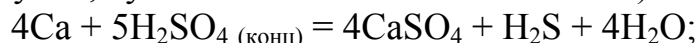


Отже, в першому наближенні з кислотами «неокисної дії» можуть реагувати метали, що стоять в ряді активності до Гідрогену ($\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 < 0$), і солі яких не утворюють захисної плівки на поверхні металу. Незважаючи на те, що теоретично метал може вступати у взаємодію з будь-яким окисником, якщо $\varphi_{\text{Me}^{z+}/\text{Me}}^0 < 0$, є ряд реакцій, які насправді не відбуваються. До таких реакцій належать, в першу чергу, реакції взаємодії лужних і лужноземельних металів з розведеними розчинами кислот і солей. Лужні і лужноземельні метали взаємодіють з водою, концентрація якої у розчині є значно вищою, ніж кислоти чи солі. Тому ймовірнішим є у цьому випадку взаємодія металу з водою, ніж витиснення водню з кислоти чи менш активного металу з його солі.

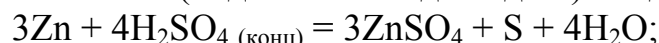
До кислот «окисної дії» належать ті кислоти, в яких окиснювальна функція кислототворного елемента переважає над окисною функцією йонів H^+ . До «окиснювальних» кислот належать нітратна (HNO_3) будь-якої концентрації, сульфатна (H_2SO_4) концентрована, селенатна (H_2SeO_4), хроматна (H_2CrO_4), перманганатна (HMnO_4), перхлоратна (HClO_4) і ряд інших. Найпоширенішими у використанні є нітратна і сульфатна кислоти. Як приклади, розглянемо взаємодію металів саме з цими кислотами.

При взаємодії металів з концентрованою сульфатною кислотою відновлюється не Гідроген кислоти, а Сульфур до H_2S , S або SO_2 , залежно від активності металу:

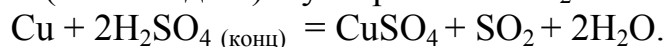
- активні метали (лужні, лужно-земельні метали та магній) - виділяється H_2S :



- метали середньої активності (від алюмінію до водню) – виділяється S :



- малоактивні метали (після водню) – утворюється SO_2 :

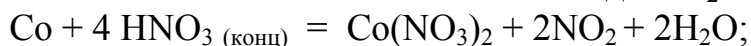


Азотна кислота незалежно від концентрації взаємодіє з металами з утворенням різних продуктів відновлення HNO_3 . Водень не виділяється! Склад продуктів залежить від концентрації HNO_3 і активності металу:

- при взаємодії HNO_3 (конц) з активними металами N^{+5} відновлюється до N_2O :

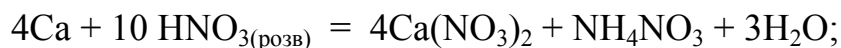


- при взаємодії з малоактивними важкими металами – до NO_2 :



за звичайних умов такі метали, як Cr, Al, Fe, Au, Pt та деякі інші з концентрованою азотною кислотою не реагують;

- при взаємодії $\text{HNO}_3 (\text{розв})$ з активними металами N^{+5} відновлюється до N^{-3} (NH_4NO_3):



- при взаємодії з малоактивними важкими металами – до NO :



Відношення до солей. Взаємодія металів з солями визначається положенням металів в ряду електрохімічних потенціалів. Лужні метали, які розміщуються на самому початку ряду напруг, належать до найбільш активних відновників, тому при внесенні їх у водні розчини солей малоактивних металів вступають у взаємодію не з самою сіллю, а з водою, що міститься у розчині.

Тема 11 Основи електрохімії

11.1 Окисно-відновні електродні потенціали. Рівняння Нернста

Розрізняють дві основні групи провідників електричного струму:

провідники першого роду, електрична провідність яких обумовлена електронами (метали та їх сплави) і *провідники другого роду*, які мають йонну провідність (водні розчини солей, кислот, лугів).

Якщо занурити металеву пластинку (електрод) у розчин солі цього металу, катіони металу, які знаходяться в поверхневому шарі електрода, гідратуються полярними молекулами води і переходять у розчин. В результаті поверхня металу набуває надлишкового негативного заряду. Виникає електростатичне притягування між катіонами металу, які перейшли в розчин, і поверхнею металевої пластинки. У системі встановлюється динамічна рівновага: розчинення йонів металу не припиняється, а протікає з тією самою швидкістю, як і зворотний процес – виділення катіонів із розчину. На межі метал – розчин утворюється подвійний електричний шар, а граничну різницю потенціалів називають електродним потенціалом металу. Таким чином, електродний потенціал металу – це різниця електростатичних потенціалів на межі між металом та розчином електроліту.

Метал, занурений у розчин солі цього металу називають **електродом**, а різку зміну потенціалу на межі розподілу між металом і розчином називають **електродним потенціалом**.

Абсолютні значення потенціалів визначити неможливо, тому визначають їх відносні значення, порівнюючи з потенціалом стандартного електрода. Стандартним обрано водневий електрод, потенціал якого прийнято вважати рівним нулю. Стандартний водневий електрод являє собою платинову пластину, яка покрита пористою платиною і занурена в розчин сульфатної

кислоти з активною концентрацією йонів Гідрогену $a(H^+) = 1$ моль/л. Через розчин за стандартних умов ($p(H_2) = 1.013 \cdot 10^5$ Па = 1 атм, $t = 25^0\text{C}$) пропускається водень.

Окисно-відновним електродним потенціалом, або редокс-потенціалом системи, називають різницю потенціалів між електродом, зануреним у дану хімічну систему, і стандартним водневим електродом.

Стандартний електродний потенціал (φ^0) – це значення потенціалу, яке визначено відносно **нормального водневого електрода** за **стандартних умов** ($t = 25^0\text{C}$, $p = 1.013 \cdot 10^5$ Па, $c(\text{Me}^{z+}) = 1$ моль/л).

Значення стандартних електродних потенціалів наведені у ряді напруг металів:

	Li	K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Ni	Sn	Pb
$\varphi^0, \text{В}$	-3.04	-2.92	-2.87	-2.71	-2.36	-1.66	-1.18	-0.76	-0.74	-0.44	-0.40	-0.25	-0.14	-0.13

	H	Cu	Ag	Hg	Au
$\varphi^0, \text{В}$	0	0.34	0.80	0.85	1.50

Більш активні метали мають нижчі значення φ^0 . Із зростанням φ^0 відновна властивість металу зменшується.

Необхідно відзначити, що наведений ряд характеризує поведінку металів і їх солей тільки у водних розчинах при температурі 25^0C і концентрації йонів металу 1 моль/л.

Значення і знак електродного потенціалу залежать від природи учасників електродного процесу та їх концентрації. Кількісно ця залежність виражається рівнянням Нернста:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln c(\text{Me}^{z+})$$

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{2,3RT}{zF} \lg c(\text{Me}^{z+}),$$

де $\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}$ – електродний потенціал металу;

$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0$ – стандартний електродний потенціал;

R – газова стала, $R = 8,314$ Дж/(К·моль);

T – температура в К;

F – число Фарадея, $F = 96500$ Кл/моль;

z – кількість електронів, що беруть участь в елементарному електрохімічному процесі (наприклад, $\text{Me}^{z+} + ze^- \rightarrow \text{Me}$);

$c(\text{Me}^{z+})$ – концентрація іонів металу в розчині, моль/л.

За умов $T = 298 \text{ K}$ ($t = 25^\circ \text{C}$) множник перед логарифмом $\frac{2,3RT}{F} = 0,059 \text{ В}$.

Тому маємо:

$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg c(\text{Me}^{z+}),$$

або
$$\varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}} = \varphi_{\text{Me}^{z+}|\text{Me}}^0 + \frac{0,059}{z} \lg [\text{Me}^{z+}].$$

Розміщуючи метали в порядку збільшення їх стандартних електродних потенціалів, одержимо так званий ряд напруг (ряд електрохімічних потенціалів).

Із ряду напруг випливає:

- чим менша алгебраїчна величина електродного потенціалу металу (чим ближче знаходиться метал до початку ряду), тим вища відновлююча здатність атомів металу і нижча окиснювальна здатність його йонів;
- метали, які розміщені в ряду електрохімічних потенціалів до Гідрогену, здатні витіснити його з кислот-неокисників;
- кожен метал має властивість витіснити всі наступні метали з водних розчинів їх солей (окрім лужних і лужно-земельних металів);
- водень із води здатний витіснити тільки ті метали, стандартний потенціал яких значно нижчий ніж $-0,41 \text{ В}$ (це метали початку ряду електрохімічних потенціалів: $\text{Li} - \text{Mg}$). Метали, які розміщені між магнієм і кадмієм, за нормальних умов не здатні витіснити водень із води, оскільки на поверхні цих металів є захисні оксидні плівки. Магній витісняє водень тільки з гарячої води.

11.2 Гальванічні елементи

Хімічні джерела струму (ХДС) зазвичай називають *гальванічними елементами*. У сучасній класифікації ХДС поділяють на первинні (батарейки) і вторинні (акумулятори). Дані назви виникають з того, що зібрані в батарею, первинні джерела струму служать джерелом енергії самі по собі, а вторинні – лише передають енергію, отриману від зарядного пристрою.

Принцип дії будь – якого хімічного джерела струму (ХДС) полягає в перетворенні хімічної енергії окисно – відновної реакції на електричну.

Для створення ХДС необхідно мати два *електроди*, з'єднаних провідником, один з яких має бути здатним віддавати електрони, а інший – приймати. Наприклад, таку систему можна скласти з двох пластин, виготовлених з різних металів (тобто, з різними стандартними електродними потенціалами). Роботу хімічного джерела струму можна розглянути на

прикладі елемента Якобі – Даніеля (рис.8). У цьому елементі цинкова пластинка (один електрод) занурена у розчин цинк сульфату, а мідна (другий електрод) – у розчин купрум (II) сульфату. Сполучивши цинковий та мідний електроди з гальванометром, з'єднують розчини U-подібною трубкою, заповненою розчином електроліта KCl або NH_4NO_3 (сольовий міст, або електролітичний ключ). Така система дає можливість просторового розділення процесів окиснення та відновлення.

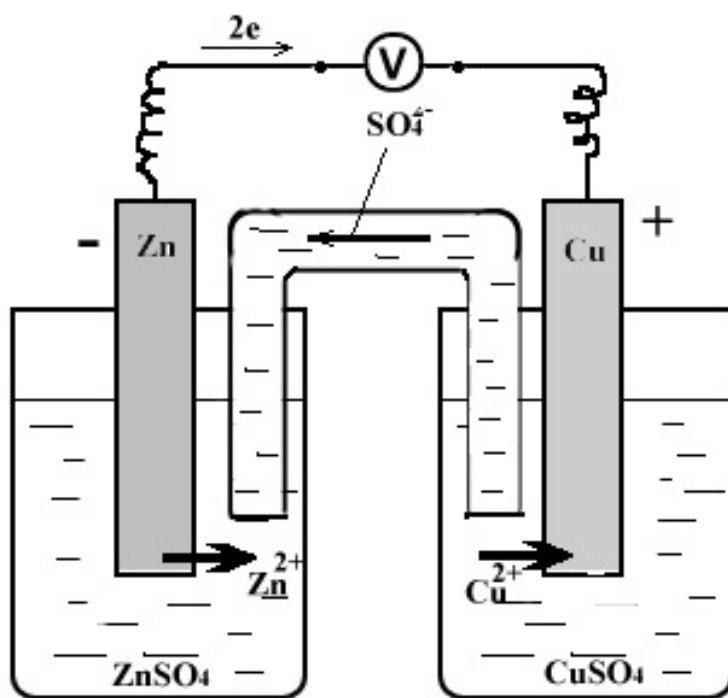
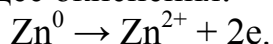


Рисунок 8 – Гальванічний елемент Якобі – Даніеля

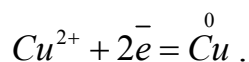
Після встановлення у гальванічному колі контакту стрілка гальванометра відхиляється у напрямку до мідного електрода. Це свідчить про те, що під час роботи гальванічного елемента електрони рухаються від цинкового електрода до мідного.

Гальванічний елемент – це прилад, що служить для перетворення хімічної енергії окисно-відновної реакції на електричну. У гальванічному елементі електрони переходять від відновника до окисника не безпосередньо, а по провіднику електричного струму – по зовнішньому колу. Цей напрямлений потік електронів і є електричним струмом.

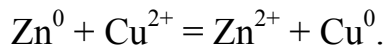
На цинковому електроді відбувається розчинення цинку з перетворенням його атомів на йони, тобто процес окиснення:



А вивільнені електрони по провіднику переходять на мідний електрод, де відбувається розрядження катіонів Купруму (процес відновлення), що супроводжується виділенням металічної міді:



Сумарне рівняння реакції, внаслідок якої у колі виникає електричний струм, матиме вигляд:



Таким чином, завдяки протіканню цієї окисно – відновної хімічної реакції у мідно – цинковому гальванічному елементі утворюється безперервний потік електронів (електричний струм).

*Електрод, на якому відбувається процес окиснення, називається **анодом** (метал з меншим потенціалом), а електрод, на якому відбувається процес відновлення – **катодом** (метал з більшим значенням електродного потенціалу).* У мідно-цинковому елементі анодом є цинковий електрод, а катодом – мідний.

Схематично гальванічний елемент Якобі–Данієля зображують так:



Спочатку записують метал, який є анодом. Потім розчин добре розчинної солі цього металу. Розчин відокремлюють від металу однією вертикальною лінією. Контакт двох розчинів показують двома суцільними лініями, якщо між розчинами знаходиться сольовий міст (U-подібна трубка, яка заповнена розчином електроліта KCl або NH_4NO_3). У такому разі потенціал, що виникає на межі поділу двох розчинів (дифузійний потенціал), зведений до мінімального значення і залишається сталим під час вимірювань.

Важливою характеристикою гальванічного елемента є **електрорушійна сила (ЕРС) елемента** – E (В), яка дорівнює різниці електродних потенціалів його півелементів:

$$E = \varphi_{\text{К}} - \varphi_{\text{А}},$$

де $\varphi_{\text{К}}$ – потенціал катода (правий півелемент),

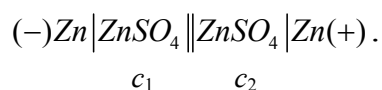
$\varphi_{\text{А}}$ – потенціал анода (лівий півелемент).

Або
$$E = \varphi_{\text{Cu}^{2+}|\text{Cu}} - \varphi_{\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}}.$$

ЕРС гальванічного елемента завжди позитивна, тому що відповідає процесу, який відбувається самовільно з позитивною роботою ($\Delta G < 0$).

Концентраційним елементом називається елемент, в якому робота електричного струму виникає внаслідок самовільного вирівнювання концентрації між двома розчинами одного й того ж електроліту.

Схематично концентраційний елемент записують так:



При $c_1 < c_2$ лівий електрод зарядиться негативно (анод), на ньому відбувається розчинення цинку.

11.3 Корозія металів. Захист від корозії

Корозія – самочинний процес руйнування металів або сплавів на їх основі під дією навколишнього середовища. Внаслідок корозії метал переходить в окиснений стан і втрачає характерні для нього механічні властивості. *Корозія – це хімічний окисно-відновний процес.*

Корозійні процеси розрізняють за:

- механізмом реакцій взаємодії метала з середовищем (хімічна та електрохімічна корозія);
- характером корозійного середовища (газова, атмосферна, в розчинах електролітів, підземна, біокорозія, електрокорозія, радіаційна, корозія під дією механічних навантажень та ін.);
- типом руйнувань.

За типом руйнувань корозія буває *суцільною* і *місцевою*.

При рівномірному розподілі корозійних руйнувань по всій поверхні металу корозію називають *рівномірною*, або *суцільною*. Вона не являє собою небезпеки для конструкцій і апаратів. Її наслідки можуть бути порівняно легко враховані. Якщо ж значна частина поверхні металу вільна від корозії й остання зосереджена на окремих ділянках, то її називають *місцевою*. Вона набагато небезпечніше, хоча втрати металу можуть бути і невеликими. Її небезпека полягає в тому, що, знижуючи міцність окремих ділянок, вона різко зменшує надійність конструкцій, споруд, апаратів. Місцевій корозії сприяють морська вода, розчини солей, зокрема галогенідних: хлорид натрію, кальцію, магнію. Особливо великі неприємності пов'язані з хлоридом натрію, який розкидають в зимовий час на дорогах і тротуарах для видалення снігу та льоду. У присутності солей вони плавляться, і розчини, які утворюються, стікають в каналізаційні труби. Солі є активаторами корозії і призводять до прискореного руйнування металів, зокрема транспортних засобів та підземних комунікацій.

Виразкова (у вигляді плям різної величини), *точкова*, *щільна*, *контактна*, *міжкристалічна корозія* – найбільш характерні типи місцевої корозії. Точкова – одна з найбільш небезпечних. Вона полягає в утворенні наскрізних поразок, тобто точкових порожнин – *pitting*.

Корозійне розтріскування виникає при одночасному впливі на метал агресивного середовища і механічних напруг. У металі з'являються тріщини транскрісталітного характеру, які часто призводять до повного руйнування виробів.

Типи корозії

Хімічна корозія – це процес руйнування металів за рахунок хімічної взаємодії металевої поверхні з навколишнім середовищем, який не супроводжується виникненням електрохімічних (електродних) процесів на межі фаз. Найчастіше це окиснення металів сухими газами – окисниками (O_2 , Cl_2 , SO_2 , NO_2 тощо), тому таку корозію ще називають *газовою*. До хімічної корозії відносять і корозію в розчинах неелектролітів. Цей вид корозії протікає в основному рівномірно по всій поверхні металу. У зв'язку з цим, хімічна корозія менш небезпечна, ніж електрохімічна.

Електрохімічна корозія – це процес руйнування металів, який виникає при їх контакті з розчинами електролітів з виникненням електричного струму. До електрохімічної корозії відносять атмосферну, контактну корозію та корозію в вологому ґрунті.

Атмосферна корозія – окиснення металів киснем, розчиненим у водяній плівці, яка утворюється внаслідок конденсації води на поверхні металу. Згідно з теорією електрохімічної корозії найлегше руйнуються метали за наявності електролітів та інертних домішок (карбіди, метали з вищими значеннями стандартних потенціалів). У цих випадках створюються умови для виникнення гальванічного елемента.

Чинниками, що впливають на інтенсивність корозії є:

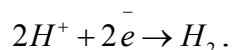
- кліматичні параметри;
- забрудненість повітря, особливо кислими газами;
- домішки, які містяться в металах;
- стан поверхні металу;
- нерівномірна аерація;
- наявність гальванопари, що виникає при контакті двох металів.

Анодний процес – перехід металу в розчин у вигляді йонів (окиснення металу) з залишенням еквівалентної кількості електронів у металі; анод – метал, який руйнується.

Катодний процес – асиміляція надлишкових електронів, що з'явилися в металі, деполяризатором. Катодом є поверхня інертної домішки, на якій відновлюється окисник (кисень або йони Гідрогену).

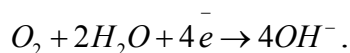
Найважливішими окисниками, що спричиняють електрохімічну корозію, є розчинений у воді кисень або йони Гідрогену, які здатні до відновлення.

Корозійні процеси, в яких катодна деполяризація здійснюється йонами Гідрогену, називають процесами корозії металів з *водневою деполяризацією*:



Корозійні процеси, в яких катодна деполяризація здійснюється розчиненим у воді киснем, називають процесами корозії металів з *кисневою деполяризацією*. Це найбільш поширений тип корозії металу у воді, в нейтральних і навіть в слабокислих сольових розчинах, в морській воді, в землі, в атмосфері повітря.

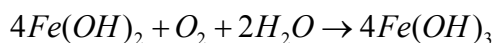
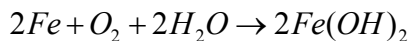
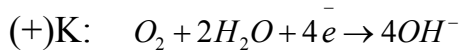
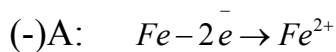
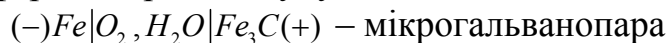
Загальна схема кисневої деполяризації зводиться до відновлення молекулярного кисню до йона гідроксила:



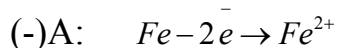
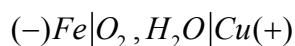
Оскільки потенціал, що відповідає електродному процесу $2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$ в нейтральному середовищі дорівнює – 0,41В ($\varphi = -0,059$; $pH = -0,059 \cdot 7 = -0,41$), то йони Гідрогену, що містяться у воді або в нейтральному водному середовищі, можуть окислювати тільки ті метали, значення потенціалів яких менші за -0,41В, тобто метали від початку ряду електрохімічних потенціалів до кадмію. Метали, поверхня яких вкрита захисною оксидною плівкою, не здатні окиснюватися йонами Гідрогену. Потенціал, що відповідає електродному

процесу $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ дорівнює +0,40 В. Отже, розчинений у воді кисень може окислювати метали, потенціал яких менше +0,40 В.

Схема атмосферної корозії чавуну і сталі:

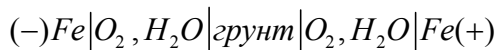


Контактна корозія відбувається, коли в електролітичному середовищі перебувають в контакті різні метали:



Швидкість контактної корозії тим більша, чим більша різниця потенціалів контактуючих металів.

Корозія у вологому ґрунті



низ

верх

Незахищені металічні конструкції, що заглиблені у вологий ґрунт (опори, труби, деталі фундаментів), швидко руйнуються. Причиною електрохімічної корозії є нерівномірна аерація заглибленої частини конструкції. Ближче до поверхні концентрація кисню в ґрунтовій воді вища, отже утворюється концентраційна гальванічна пара.

Речовини, які прискорюють корозію металів, називають *активаторами корозії* (Cl^- , O_2 , H^+ , OH^-).

Електрохімічну корозію, крім інертних домішок, можуть викликати електричні струми сторонніх джерел (мандрівні струми). Мандрівний струм, потрапляючи в підземну металеву конструкцію, проходить по ній; та частина конструкції, в яку входить струм, відіграє роль катода, а протилежна частина конструкції зазнає корозії (вона – анод).

Методи захисту металів від корозії.

Сучасний захист металів від корозії базується на наступних методах:

- підвищення хімічного опору конструкційних матеріалів;
- ізоляція поверхні металу від агресивного середовища;
- пониження агресивності виробничого середовища;
- зниження корозії накладанням зовнішнього струму (електрохімічний захист).

Широко застосовують такі основні вирішення захисту металевих конструкцій від корозії:

1) Створення сплавів з антикорозійними властивостями – один з найважливіших напрямків боротьби проти корозійних втрат. Введенням до складу сталі близько 12 % хрому добувають нержавіючу сталь, стійку проти корозії. Додатки нікелю, кобальту і міді посилюють антикорозійні властивості сталі, оскільки підвищується схильність сплавів до пасивації.

Перехід у ряді конструкцій від металевих до хімічно стійких матеріалів (пластичні високополімерні матеріали, скло, кераміка і ін.).

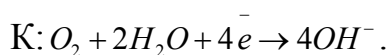
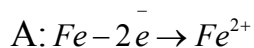
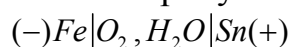
2) Захисні покриття – ізоляція поверхні металів від агресивного середовища шляхом нанесення неметалічних та металічних покриттів:

а) неметалічні покриття отримують нанесенням на поверхню різних неметалічних матеріалів – лакофарбних, каучукових, пластмасових, керамічних і ін.

Найбільш поширені лакофарбові покриття, які можна розділити за призначенням (атмосферостійкі, обмежено атмосферостійкі, водостійкі, спеціальні, маслобензостійкі, хімічно стійкі, термостійкі, електроізоляційні, консервації) і по складу плівкоутворювача (бітумні, епоксидні, кремнійорганічні, поліуретанові, пентафталеві і ін.)

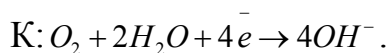
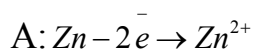
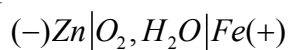
б) металічні покриття можуть бути анодними і катодними.

Катодним називається покриття металу захисним шаром менш активного металу, наприклад, покриття залізного виробу оловом (лудження заліза):



Воно захищає тільки при відсутності механічного порушення цілісності покриття.

Анодним називається покриття металічного виробу більш активним металом, наприклад, покриття заліза шаром Zn:



Дія такого покриття не припиняється навіть після порушення його цілісності. Металеві покриття розділяються також за способом їх отримання (електролітичне осадження, хімічне осадження, гаряче і холодне нанесення, термодифузійна обробка, металізація напиленням).

Покриття, що отримуються хімічною і електрохімічною обробкою поверхні

Цими покриттями є плівки нерозчинних продуктів, що утворилися в результаті хімічної взаємодії металів із зовнішнім середовищем. Оскільки

багато з них є пористими, вони застосовуються переважно як підшари під мастила і лакофарбові покриття, збільшуючи захисну здатність покриття на металі і забезпечуючи надійне зчеплення. Методи нанесення – оксидування, фосфатування, пасивування, анодування.

3) Зміна складу агресивного середовища, застосування інгібіторів корозії.

Прикладами такої обробки можуть служити: нейтралізація або знекиснення корозійних середовищ, а також застосування різного роду інгібіторів корозії.

Інгібіторами корозії називають речовини, невеликі добавки яких до корозійного середовища сповільнюють корозію металів. Найчастіше це органічні речовини – аміни, уротропін, формалін тощо. Дія інгібіторів полягає в тому, що на поверхні метала вони утворюють адсорбційну плівку, яка ізолює метал від середовища.

4) Електрохімічні методи – протекторний та катодний захист.

Шляхом катодної або анодної поляризації від стороннього джерела струму або приєднанням до конструкції, що захищається, протекторів, потенціал металу зміщується до значень, при яких сильно сповільнюється або повністю припиняється корозія.

Суть *протекторного захисту* полягає в тому, що до об'єкта захисту провідником приєднують протектор – лист з більш активного металу (Mg, Al). В результаті утворюється гальванічна пара, в якій металева конструкція буде катодом, а повільно буде окислюватись протектор. Протектором захищають об'єкти від корозії на відстанях до 50 м.

При катодному захисті об'єкт сполучають провідником з негативним полюсом джерела постійного струму невеликої напруги, а позитивний полюс заземлюють або сполучають зі шматком металобрухту. Радіус дії катодного захисту досягає 2000 м.

Тема 12 Неметали

Галогени і халькогени. Нітроген і Фосфор. Природні і антропогенні сполуки наведених елементів в контексті екологічних проблем

12.1 Загальна характеристика галогенів

До елементів VII (A) групи належать Флуор (F), Хлор (Cl), Бром (Br), Йод (I), Астат (At). Назва цих елементів – *галогени* (греч. "ті, що народжують солі"). В основному стані атоми галогенів мають електронну конфігурацію ns^2np^5 . Всі галогени відносяться до р-елементів. До завершення електронної оболонки їм не вистачає одного електрона, тому галогени мають велику спорідненість до електрону і є сильними окисниками. Властивість до приєднання електронів характеризує галогени як типові неметали.

З підвищенням порядкового номера у ряді F – At збільшуються радіуси атомів, зменшується електронегативність, слабшають неметалічні властивості й окислювальна здатність елементів. Найбільш виражені неметалічні властивості у Флуора, найменш – у Йода.

У вільному стані галогени утворюють прості речовини, що складаються з двохатомних молекул: F₂, Cl₂, Br₂, I₂. Зв'язки між атомами – ковалентні неполярні. Кристалічна ґратка галогенів молекулярного типу.

З галогенів у земній корі найпоширеніші хлор і фтор:

CaF₂ – плавиковий шпат; Na₃ [AlF₆] – криоліт; Ca₅ (PO₄)₃F – фторапатит.

Масові частки у земній корі становлять, %:

Cl – 0,045; F – 0,027; Br – 1,6·10⁻⁴, I – 3·10⁻⁵.

Астат трапляється у дуже незначних кількостях у продуктах розпаду природних радіоактивних речовин. Галогени у природі поширені виключно у зв'язаному стані – в основному у вигляді солей: NaCl – кам'яна сіль; KCl – сильвін; KCl·MgCl₂·6H₂O – карналіт. Основними природними джерелами Br і I є морська вода, бурова вода, вода озер. Йод міститься у водоростях, трапляється у вигляді солей – KJO₃ і KJO₄, які є супутніми покладів NaNO₃ (селітри в Чілі і Болівії).

Фізичні властивості

Фтор – газ світло-зеленого кольору і дуже отруйний (ρ = 1,11 г/см³). Фтор не може бути розчинений у воді через те, що він взаємодіє з нею.

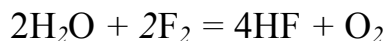
Хлор – газ жовто-зеленого кольору з різким, неприємним запахом. Хлор тяжчий за повітря, розчинний у воді (в 1 об'ємі води об'єми хлору), утворює хлорну воду (ρ = 1,568 г/см³).

Бром – рідина червоно-бурого забарвлення з неприємним запахом, у воді розчиняється погано, утворюючи бромну воду. Розчиняється в органічних розчинниках – бензолі, хлороформі. Якщо до бромної води додати бензолу і добре збовтати, то після розшарування рідин можна помітити, як бензол з Br₂ забарвлюється в яскраво-оранжевий колір. Це пояснюється тим, що бром краще розчиняється у бензолі, ніж у воді. Бром тяжчий від води (ρ = 3,12 г/см³).

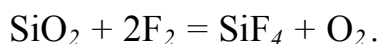
Йод – кристалічна речовина, темно-сірого кольору, у парах – фіолетового. При нагріванні він з твердого стану зразу переходить в газоподібний стан (сублімація). Йод погано розчиняється у воді (світло-жовта йодна вода), але добре розчиняється у спирті. Це використовують для приготування 5–10% розчину йоду в спирті (йодна настойка). Йод дуже добре розчиняється в розчині власних солей, наприклад в розчині калій йодиду.

Хімічні властивості

Ступінь окиснення Флуору в усіх його сполуках мінус один. Атоми Хлору, Брому, Йоду мають незавершений d-підрівень, тому для Хлору і його аналогів також характерні і позитивні ступені окиснення: +1, +3, +5, +7. Найбільш реакційно здатним із галогенів є флуор. Він взаємодіє безпосередньо зі всіма елементами періодичної таблиці Д. І. Менделєєва, крім He, Ne, Ar. В атмосфері фтора згоряють вода



и скляна вата



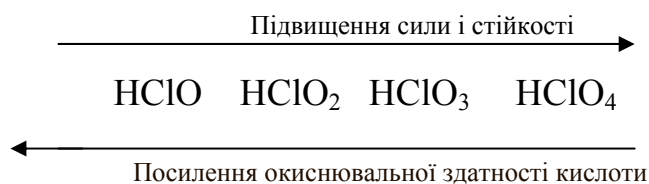
Хлор і його аналоги реагують з водою відповідно до реакції:



Константи цієї рівноваги для $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ малі, особливо для $X = \text{Br}, \text{I}$, тому бром і йод при розчиненні у воді залишається в основному в молекулярній формі Br_2 и I_2 .

Усі галогени – активні окисники. Вони енергійно взаємодіють з металами і більшістю неметалів, легко окислюють різні складні сполуки. Відновні властивості хлор виявляє лише під час взаємодії з фтором.

Хлороводень (HCl) у промисловості добувають синтезом із простих речовин, розчиняють у воді і отримують концентровану хлоридну кислоту, яка містить 37 % HCl , густина її становить $1,19 \text{ г/см}^3$ (димуча хлоридна кислота). Оксигеновмісні сполуки Хлору: HClO – гіпохлоритна кислота, HClO_2 – хлориста кислота, HClO_3 – хлорновата кислота, HClO_4 – хлорна кислота. Порівнюючи оксигеновмісні кислоти хлору за окиснювальними властивостями і силою, можна зробити висновок: зі збільшенням ступеня окиснення Хлору сила кислоти зростає, а окиснювальна здатність зменшується:



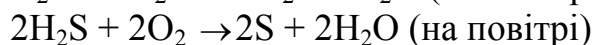
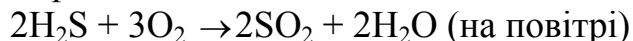
12.2 Халькогени, Нітроген і Фосфор

Загальна назва елементів VI (A) групи, до складу якої входять Оксиген, Сульфур, Селен, Телур і радіоактивний елемент Полоній – халькогени, що в перекладі з грецького означає «утворюючі руди». Електронна формула валентної оболонки атомів халькогенів – $ns^2 np^4$. У разі переходу від Оксигену до Полонію радіуси їхніх атомів збільшуються, а енергія йонізації та відносна електронегативність – зменшуються. Тому найближче до металів слід розміщувати Полоній. Всі інші елементи цієї групи – неметали. Активність їх як неметалів від Оксигену до Телуру послаблюється.

Сульфур у природі трапляється у вільному стані (самородна сірка). До найважливіших природних сполук Сульфуру належать сульфати: глауберова сіль – Na_2SO_4 , гіпс – $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, сульфіді і полісульфіді – цинкова обманка, мідний блиск CuS . Великі кількості сульфатів перебувають у розчиненому стані в природних водах. Виявлено сульфур в метеоритах у вигляді ферум сульфіді. Для Сульфура характерні такі ступені окиснення: – 2, +4, +6. Сірка є типовим активним неметалом. Так при незначному нагріві вона окислює прості речовини, але й сама легко окислюється киснем. Такі метали, як мідь, срібло,

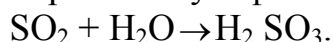
свинець, кадмій, ртуть мають підвищену спорідненість до сірки, тому всі вони трапляються у природі переважно у вигляді сульфідних мінералів.

Сірководень – вельми токсична сполука. Водний розчин H_2S – слабка кислота. Сульфіди та сірководень є сильними відновниками:

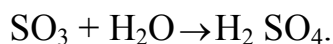


Відомо кілька сполук Сульфура з Оксигеном. Практичне значення мають дві з них: Сульфур(IV) оксид та Сульфур(VI) оксид.

Сульфур(IV) оксид – вельми токсичний газ, який утворюється при спалюванні сірки, під час перебігу металургійних процесів, при спалювання кам'яного вугілля, до складу якого завжди входить сірка. Сульфур(IV) оксид добре розчиняється у воді з утворенням сульфітної кислоти:



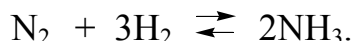
Під час взаємодії Сульфур(VI) оксиду з водою утворюється сульфатна кислота:



Нітроген – елемент V(A) групи. У природі більшість Нітрогену трапляється у вільному стані, у вигляді простої речовини – азоту. Найпоширенішим мінералом, що містять у своєму складі Нітроген, є чилійська селітра NaNO_3 , рідше трапляється калійна селітра KNO_3 . Маючи п'ять електронів у зовнішньому електронному шарі атома Нітроген виявляє неметалічні властивості. Мінімальна ступінь окиснення Нітрогену -3 , максимальна $+5$.

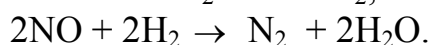
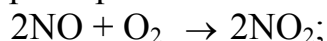
Молекулярний азот є інертним завдяки потрійному зв'язку між атомами Нітрогену. Тому за звичайної температури азот реагує тільки з літієм, при підвищеній температурі – з деякими металами: магнієм, кальцієм, утворюючи нітриди; при високих температурах безпосередньо сполучається з воднем і киснем.

Амоніак (NH_3) утворюється при взаємодії азота з воднем у разі пропускання електричної іскри:



Амоніак – газ з різким запахом, добре розчиняється у воді. Оскільки Нітроген у амоніаку має найнижчу ступінь окиснення (-3), в окисно-відновних реакціях амоніак є відновником.

Оксигеновмісні сполуки Нітрогену. Нітроген з Оксигеном утворює шість оксидів: N_2O , NO , N_2O_3 , NO_2 , N_2O_4 , N_2O_5 , в яких виявляє ступені окиснення відповідно $+1$, $+2$, $+3$, $+4$, $+4$, $+5$. Всі оксиди Нітрогену за винятком N_2O дуже отруйні. Для NO характерна окисно – відновна двоїстість:



Нітроген(IV) оксид NO_2 – бурий токсичний газ є продуктом викидів підприємств хімічної, металургійної промисловості. NO_2 – сильний окисник.

Нітроген(III) оксиду N_2O_3 відповідає нітритна (азотиста) кислота HNO_2 . Це слабка кислота, яка утворює солі – нітрити. Нітроген(V) оксиду відповідає нітратна (азотна) кислота HNO_3 – сильний окисник.

Фосфор – елемент V(A) групи, у вільному стані у природі не трапляється. Основними мінералами Фосфору є фосфорит $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ та апатит. Для Фосфору характерні такі ступені окиснення: -3 (фосфін PH_3), $+1$ (натрій гіпофосфіт NaH_2PO_2), $+3$ (фосфітна кислота H_3PO_3), $+5$ (фосфатна кислота H_3PO_4). Найхарактернішим для нього є ступінь окиснення $+5$.

Фосфор активно реагує з галогенами, сіркою, металами, розчиняється в нітратній кислоті. Під час нагрівання з металами утворюються фосфіди. На відміну від азоту, фосфор з воднем не взаємодіє. Газоподібний фосфороводень (фосфін) добувають гідролізом кальцій фосфіду. Фосфор хімічно активніший за азот. Це пояснюється тим, що прості зв'язки між атомами фосфору у кристалічних ґратках прості речовини слабші за потрійні між атомами в молекулах азоту.

Оксигеновмісні сполуки фосфору(III) мають сильні відновні властивості. Фосфор(III) оксиду P_2O_3 відповідає кислота H_3PO_3 . Фосфор(V) оксиду P_2O_5 відповідає кислота H_3PO_4 .

12.3 Антропогенні забруднення атмосфери

Під забрудненням атмосфери розуміють зміну її складу при надходженні домішок природного або антропогенного походження.

Речовини – забруднювачі надходять в атмосферу у вигляді газів, пилу і аерозолів. Забруднюючі речовини, що надходять в атмосферу безпосередньо з джерел, розглядаються як первинні забруднювачі, а продукти їх хімічних перетворень в атмосфері – як вторинні забруднювачі.

Антропогенні джерела забруднення зумовлені господарською діяльністю людини. Найбільшу небезпеку з точки зору забруднення атмосфери і можливих екологічних наслідків представляють:

- спалювання горючих копалин, яке супроводжується викидом вуглекислого газу, що призводить до накопичення цієї речовини в атмосфері, яке може привести до кліматичних змін;
- робота теплових електростанцій призводить до викиду діоксиду сірки, яка утворюється при спалюванні високосірчистих вугілля і мазуту, що викликає випадання кислотних опадів;
- джерела озоноруйнуючих речовин, здатних викликати виснаження озонового шару в стратосфері: вихлопи сучасних турбореактивних літаків, що містять оксиди азоту, а також виробництво і застосування легких фреонів, які використовуються в аерозольних упаковках, холодильних установках і кондиціонерах, застосовуються як розчинники і піноутворювачі;
- виробничі джерела зважених часток, що утворюються при гірничих роботах, а також подрібненні, фасування та завантаження твердих матеріалів;

- гази промислових виробництв, насамперед металургійних комбінатів, підприємств хімічної та нафтохімічної промисловості, що містять численні високотоксичні речовини;
- спалювання палива в факельних печах, в результаті чого утворюється наймасовіший забруднювач - монооксид вуглецю;
- спалювання палива в котлах і двигунах транспортних засобів, що супроводжується утворенням оксидів азоту, які дають токсичні продукти фотохімічних реакцій;
- вентиляційні викиди з високою концентрацією озону з приміщень з установками високих енергій (прискорювачі, ультрафіолетові джерела).

Накопичення «парникових» газів

«Парниковими» газами називають компоненти атмосфери, здатні досить інтенсивно поглинати інфрачервоне випромінювання, що випускається поверхнею Землі, нагрітою Сонцем. Накопичення цих газів в атмосфері може привести до збільшення середньої глобальної температури атмосферного повітря і до зміни клімату Землі.

За вкладом в антропогенно обумовлені зміни теплового балансу Землі ці гази можна представити таким чином: діоксид вуглецю (49%), метан (18%), фреони (14%), оксид азоту (I) (6%) і деякі інші речовини.

Поряд з спалюванням природного палива до збільшення надходження вуглекислого газу в атмосферу призводить дегуміфікація ґрунтів в результаті інтенсивної обробки землі, а також триваюче зведення лісів, особливо ліквідація тропічної рослинності. Ці процеси в значній мірі сприяють порушенню рівноваги між зв'язуванням і виділенням діоксиду вуглецю.

Відзначається збільшення вмісту в атмосфері й інших парникових газів, зокрема N_2O , SO_2 , NH_3 , O_3 , фреонів. Так, концентрація N_2O в атмосфері з кінця минулого століття зросла більш ніж на 20%. Основною причиною цього є зростання виробництва та застосування добрив. Фреони, на відміну від інших парникових газів, є речовинами чисто антропогенного походження.

Слід зазначити, що присутність в атмосфері пилу і аерозолів, навпаки, призводить до зниження температури повітря, так як зменшується кількість сонячного випромінювання, що досягає поверхні Землі.

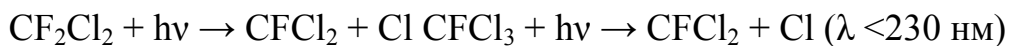
Прогнозоване на найближче сторіччя чотириразове збільшення вмісту в атмосфері зважених часток здатне в значній мірі компенсувати «парниковий» ефект. Так чи інакше, антропогенний фактор здатний зробити істотний вплив на тепловий режим планети, наслідки якого важко передбачувати.

Накопичення озоноруйнуючих речовин

Озоновий шар у стратосфері виконує важливі екологічні функції: поглинає до 99% короткохвильового ультрафіолетового випромінювання, згубного для живих організмів, а також грає важливу роль в підтримці теплового балансу планети. Процес розкладання озону каталізується атомами галогенів, оксидом азоту(II) і деякими іншими частками. Надходження в стратосферу озоноруйнуючих речовин призводить до зменшення стаціонарної концентрації озону, тобто до розрідження озонового шару. Вперше розрідження озонового шару було зафіксовано супутниковими спостереженнями над

південним полюсом на початку 80-х рр. минулого століття. «Озонова діра» над Антарктидою і частково над Австралією в 1987 р. займала площу 8 млн км², причому, кількість озону в цій області скоротилася з 1983 по 1987 рр. на 50%.

Джерелами атомів хлору в стратосфері можуть служити молекули фреонів – літких і хімічно інертних хлорфторвуглеців, які не руйнуються в тропосфері. В атмосферу фреони потрапляють з антропогенних джерел, оскільки широко використовуються як хладагенти в холодильних установках, кондиціонерах, теплових насосах, а також як носії в аерозольних балончиках, піноутворювачі у виробництві пористих полімерів, розчинники для очищення комп'ютерних мікросхем. Саме з фреонами багато в чому зв'язували утворення так званих «озонових дір» в стратосфері. Фреони відрізняються високим терміном перебування в тропосфері (29 – 205 років), з тропосфери вони дифундують в стратосферу, де під дією ультрафіолетового випромінювання Сонця розпадаються з утворенням атомів хлору, який потім ініціює хлорний цикл



Небезпечними озоноруйнуючими речовинами, здатними проникати в стратосферу, є також бромистий метил, який використовується в якості добавки до автомобільного палива, і органічні сполуки, що містять бром і застосовуються для гасіння пожеж.

Антропогенними джерелами озоноруйнуючих речовин також є надзвукові літаки і ракети, що викидають оксиди азоту і пари води безпосередньо в стратосферу. З оксидів азоту, що утворюються на поверхні Землі, небезпека для озонового шару представляє лише оксид азоту(I), що має досить великий термін життя і тому здатний подолати глобальний інверсійний бар'єр, що розділяє тропосферу і стратосферу. У стратосфері цей газ перетворюється на оксид азоту(II), який ініціює азотний цикл.

Забруднення атмосфери кислотоутворюючими речовинами

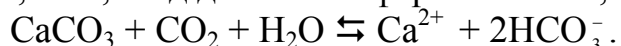
Кислотоутворюючі речовини в атмосфері представлені в основному оксидами сірки (SO₂) і азоту (NO, NO₂), які надходять як з природних, так і з антропогенних джерел. Природними джерелами діоксиду сірки є вулканічна діяльність, а також окислення сірководню, що надходить в атмосферу як при виверженні вулканів, так і з біологічних джерел. Також з природних біологічних джерел в атмосферу надходять оксиди азоту.

Антропогенні надходження оксидів сірки в атмосферу пов'язані зі спалюванням палива, насамперед кам'яного вугілля, до складу якого входить сірка. Джерелами утворення SO₂ також є металургійна промисловість (переробка сульфідних руд міді, свинцю і цинку), а також підприємства з виробництва сульфатної кислоти та переробки нафти. Діоксид сірки в атмосфері зазнає хімічні перетворення. Під дією сонячного випромінювання в газовій фазі відбувається його окиснення в триоксид (SO₃), який, розчиняючись в частинках атмосферної води, утворює сульфатну кислоту. Окиснення відбувається також у рідкій фазі після абсорбції SO₂ в краплях атмосферної вологи або у твердій фазі після адсорбції на частинках оксидів металів.

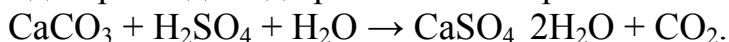
Антропогенні забруднення атмосфери оксидами азоту пов'язані зі спалюванням усіх видів природного палива, викидом вихлопних газів автомобільного транспорту та з газовими викидами підприємств хімічної промисловості.

Кислотні опади негативно впливають на наземні і водні екосистеми, їх дія полягає як в прямому впливі на організми (наприклад, руйнування воскового покриву листя рослин, що робить їх доступними для хвороботворних мікроорганізмів), так і непрямого, через вплив на середовище існування.

Кислотні опади призводять до руйнування будівель, металевих конструкцій. Під дією кислот відбувається руйнування карбонатних будівельних матеріалів (вапняк, мармур). Ці матеріали руйнуються природним шляхом вже при рН 8,6 – 6,2 під дією атмосферної вологи, яка містить CO₂:



Кислотні опади призводять до розчинення карбонатів:



З бетону та інших мінеральних будівельних матеріалів, а також із скла під дією атмосферних опадів із зниженим рН вилигується не тільки карбонати, але і силікати. Якщо рН опадів досягає значень 4,5 – 3,0, починають вимиватися з кристалічної ґратки йони алюмінію. Кислотні опади підсилюють корозію металевих виробів, призводять до руйнування гуми і інших матеріалів.

Для попередження небезпечного впливу кислотних опадів на екосистеми і споруди необхідно добиватися зниження викидів в атмосферу оксидів сірки та азоту.

12.4 Сполуки карбону. Класифікація, номенклатура та ізомерія органічних сполук. Характерні властивості типових представників. Екологічна небезпека органічних сполук як потенційних поліутантів довкілля

Органічна хімія – це наука чотиривалентного Карбону, здатного утворювати між собою міцні зв'язки –C–C– у вигляді карбонових скелетів (прямих чи розгалужених ланцюгів, різноманітних циклів та об'ємних структур).

Провести різку межу між органічними та неорганічними сполуками неможливо, оскільки перші, певною мірою, можна вважати похідними карбонатної кислоти.

Класифікація органічних сполук

Основою сучасної класифікації органічних сполук є структурно-функціональний підхід.

Класифікація в залежності від будови (структури) вуглецевого ланцюга.

Всі органічні сполуки поділяються на два типи: ациклічні та циклічні. До ациклічних (аліфатичних) відносять сполуки з відкритим (незамкненим)

ланцюгом. За будовою карбонового ланцюга молекули поділяють на аліфатичні насичені і ненасичені сполуки. Насичені містять лише прості зв'язки атомів Карбону, а ненасичені – мають кратні (подвійні та потрійні) зв'язки атомів Карбону:

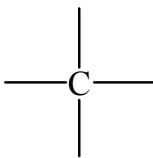
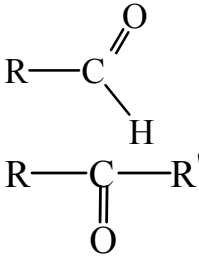
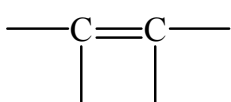
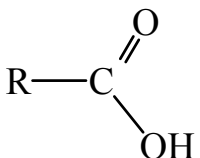
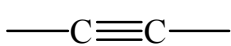
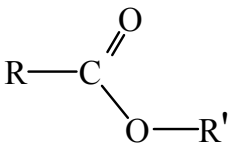
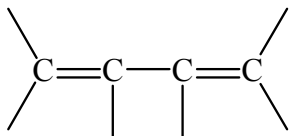
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ – пропан (насичена аліфатична сполука),

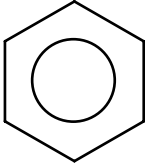
$\text{H}_2\text{C=CH—CH}_3$ – пропілен (ненасичена аліфатична сполука).

Циклічні сполуки містять у структурі замкнені ланцюги атомів – цикли. В залежності від природи атомів, що входять до складу циклу, їх розподіляють на карбоциклічні та гетероциклічні. Карбоциклічні сполуки містять у циклічному скелеті лише атоми Карбону. Гетероциклічні сполуки містять у циклічному скелеті атоми карбону і інших елементів (найчастіше N, O, S). Вони бувають насиченими, ненасиченими та ароматичними.

В межах кожного з рядів органічні сполуки поділяються на класи (табл.3). Сполуки, молекули яких складаються з атомів Карбону та Гідрогену, утворюють клас вуглеводнів. При заміщенні у вуглеводнях одного чи кількох атомів Гідрогену на відповідну функціональну групу утворюються інші класи функціональних органічних сполук.

Таблиця 3 – Класи органічних сполук

Структурний фрагмент			Структурний фрагмент		
1	Вуглеводні:	R—H	4	Етери	R'—O—R''
	1.1 алкани		5	Карбонільні сполуки: 5.1 альдегіди; 5.2 кетони	
	1.2 алкени		6	Карбонові кислоти	
	1.3 алкіни		7	Естери	
	1.4 алкадієни		8	Аміни	R—NH_2

	Структурний фрагмент			Структурний фрагмент	
	1.5 ацени		9	Нітросполуки	$\text{R}-\text{NO}_2$
2	Галогенпохідні	$\text{R}-\text{Hal}$ (Hal = F, Cl, Br, I)	10	Нітрили	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{N}$
3	Спирти. Феноли	$\text{R}-\text{OH}$, $\text{Ar}-\text{OH}$			

Класифікація за функціональною ознакою

Функціональна група – структурний фрагмент молекули, який визначає її хімічні властивості. Вуглеводні з однаковими функціональними групами або структурними фрагментами утворюють гомологічні ряди. Гомологічний ряд – безкінечний ряд сполук, які відрізняються один від одного на групу ($-\text{CH}_2-$) – гомологічну різницю та мають подібну будову і хімічні властивості. Наприклад, гомологічний ряд алканів, має загальну формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$.

Номенклатура органічних сполук

Основними типами сучасної номенклатури органічних сполук є: тривіальна, раціональна та міжнародна (IUPAC).

Тривіальна номенклатура. Перші назви, які давали органічним сполукам, найчастіше відображали способи добування речовин (пірогалол – продукт піролізу галової кислоти), їх відмінні властивості або природне джерело, з якого сполуку вперше було виділено (мурашина кислота, лимонна кислота, тощо). Такі назви складають тривіальну номенклатуру.

- **Раціональна номенклатура.** Головний принцип раціональної номенклатури полягає в тому, що будь який член будь якого ряду розглядається як похідне від родоначалника цього ряду. Слід відзначити, що для назв складних хімічних структур раціональна номенклатура не придатна.

Міжнародна номенклатура. Алкани розгалуженої будови розглядаються як похідні нормальних алканів, в молекулах яких один або кілька атомів Гідрогену заміщені на радикали (замісники, алкільні групи):

- за основу назви алкану вибирають найдовший карбоновий ланцюг (головний ланцюг), а зв'язані з ним бічні алкільні групи розглядають як замісники;
- головний карбоновий ланцюг нумерують арабськими цифрами з того кінця, ближче до якого розміщується більшість бічних алкілів. Бічні алкільні групи одержують номери відповідно з їх положенням у карбоновому ланцюзі;

- якщо у сполучі є два різних бічних алкіли, розміщених однаково від початку і кінця головного карбонового ланцюга, то його нумерацію починають з того кінця, ближче до якого міститься алкіл з меншою кількістю атомів Карбону.

При утворенні назви розгалуженого алкану всі бічні алкільні групи розміщують в алфавітному порядку (при цьому префікси ди-, три-, тетра-, а також н-, втор-, трет- не беруться до уваги), арабськими цифрами вказують положення алкілів в головному карбоновому ланцюзі і додають назву нормального алкану, який за кількістю атомів Карбону відповідає довжині головного ланцюга. Між цифрами і назвою алкілу ставлять дефіс.

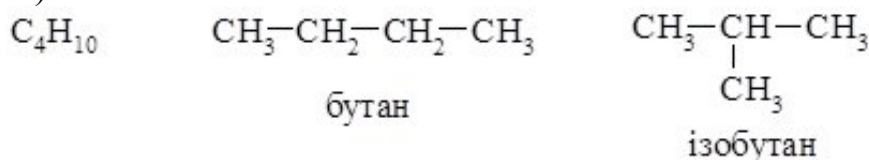
Ізомерія органічних сполук

Ізомерія – явище існування речовин з однаковою молекулярною формулою, але з різним порядком сполучення атомів у молекулах або їх розташуванням у просторі, внаслідок чого вони відрізняються фізичними та хімічними властивостями. Сполуки, що виявляють такі властивості, називають ізомерами.

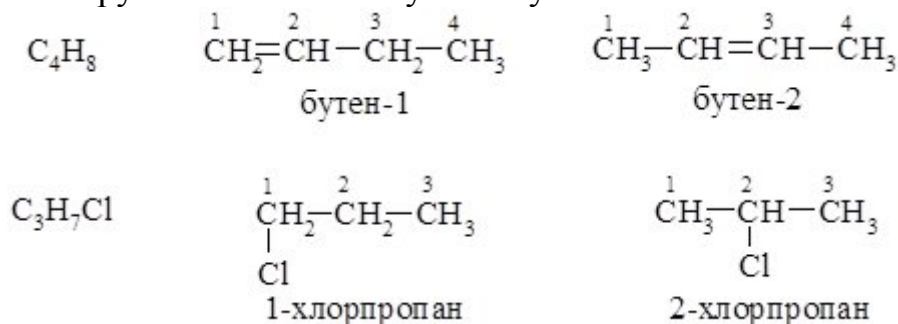
Відповідно до сучасних уявлень розрізняють два основні види ізомерії – *структурну* (ізомерія будови) та *просторову* (стереоізомерія).

Структурні ізомери – сполуки, які мають однакову молекулярну формулу, але відрізняються порядком сполучення атомів у молекулі. Серед структурних ізомерів виділяють ізомери ланцюга, положення та функціональних груп.

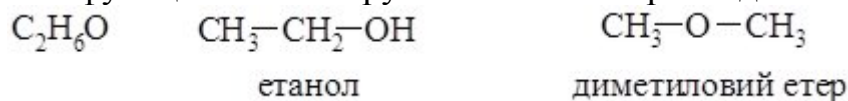
Ізомерія карбонового ланцюга обумовлена різною послідовністю сполучення атомів у молекулі, які утворюють її карбоновий скелет. Так насичений вуглеводень складу C_4H_{10} існує у вигляді двох ізомерів (лінійного та розгалуженого):



Ізомерія положення – обумовлена різним положенням кратних зв'язків, функціональних груп або замісників у молекулі:



Ізомерія функціональних груп зумовлена наявністю в однакових за складом молекулах різних функціональних груп. Класичним прикладом таких сполук є:



Вуглеводні. Алкани

Алкани – це вуглеводні, у молекулах яких атоми Карбону не мають циклів і поєднуються між собою лише σ -зв'язками.

Класифікація. Ізомерія. Номенклатура

Алкани (парафіни, насичені вуглеводні) – вуглеводні аліфатичного ряду, в молекулах яких всі атоми Карбону зв'язані між собою лише простими зв'язками. Їх ще називають насиченими вуглеводнями, оскільки вони не містять вільних валентностей і до них не може приєднатися водень.

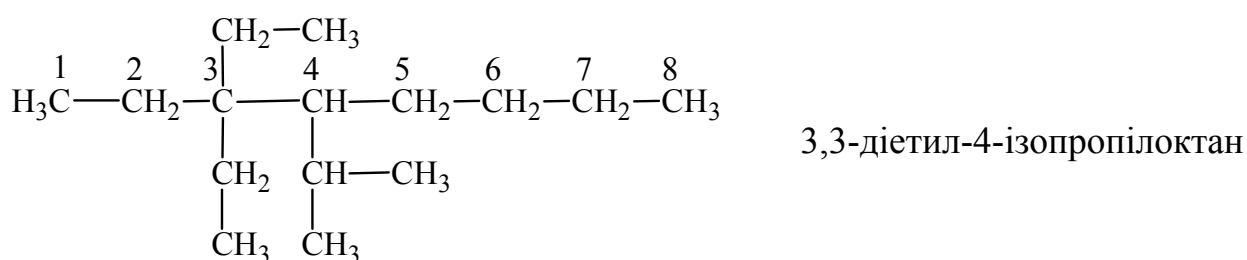
Загальна формула алканів C_nH_{2n+2}

Найпростішим представником насичених вуглеводнів є метан, в молекулі якого атом Карбону зв'язаний з чотирма атомами Гідрогену (CH_4). Алкани утворюють гомологічний ряд (homos – подібний, відповідний), в якому кожен наступний представник відрізняється від попереднього на один атом Карбону і два атоми Гідрогену, тобто на CH_2 -групу (метиленова група), яку називають гомологічною різницею. Кожен член гомологічного ряду називають гомологом. Здатність утворювати гомологічні ряди є спільною властивістю усіх органічних сполук. Нижче наведено формули і назви окремих представників гомологічного ряду алканів:

CH_4		Метан
C_2H_6	CH_3-CH_3	Етан
C_3H_8	$CH_3-CH_2-CH_3$	Пропан
C_4H_{10}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	Бутан
C_5H_{12}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Пентан
C_6H_{14}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Гексан
C_7H_{16}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Гептан
C_8H_{18}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Октан
C_9H_{20}	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Нонан
$C_{10}H_{22}$	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$	Декан

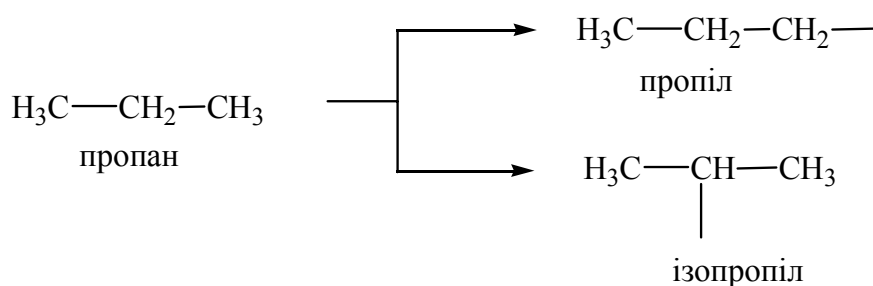
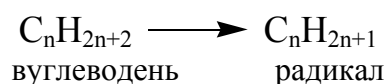
Всі наведені вище вуглеводні мають лінійний (нерозгалужений) ланцюг з атомів Карбону, в якому кожен із атомів Карбону зв'язаний безпосередньо не більш, ніж з двома атомами Карбону. Такі алкани називають нормальними, або скорочено н-алканами. Існують алкани, в яких один або декілька атомів Карбону зв'язані з трьома або чотирма сусідніми атомами Карбону, тобто мають розгалуження. Такі алкани називають ізоалканами.

Наприклад:



Утворення радикалів та їх назва:

– одновалентні радикали насиченого ряду утворюються при відніманні від молекули вуглеводню одного атома гідрогену:



– назва радикалу утворюється від назви відповідного насиченого вуглеводню шляхом заміни суфікса -ан на -ил (-іл). Наприклад, радикали бутану мають такі назви:

$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_3$	$-\text{CH}_2-\underset{ }{\text{CH}}-\text{CH}_3$ CH_3	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \end{array}$
бутил	втор-бутил	ізобутил	трет-бутил

якщо від молекули метану відняти два атоми Гідрогену, то утворюється радикал $-\text{CH}_2-$ (метилен), а при відніманні трьох атомів (метин).

Фізичні властивості алканів

При кімнатній температурі алкани C_1 - C_4 – гази, C_5 - C_{17} – рідини, а починаючи із C_{18} – тверді речовини. Зі збільшенням молекулярної маси алканів підвищуються їх температури плавлення та кипіння. Алкани з розгалуженою будовою мають нижчі температури кипіння порівняно з нормальними ізомерами.

Хімічні властивості алканів

Зв'язки $\text{C}-\text{C}$ та $\text{C}-\text{H}$ в алканах є мало полярними і досить міцними, тому алкани мають низьку реакційну здатність, за що їх назвали *парафінами*. Оскільки всі зв'язки в алканах насичені, для них характерними є тільки реакції заміщення або такі, що супроводжуються розривом $\text{C}-\text{C}$ зв'язку.

При звичайній температурі під впливом розсіяного світла атоми Гідрогену в молекулі метану послідовно заміщаються атомами Хлору:

- $\text{CH}_4 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{Cl} + \text{HCl}$
- $\text{CH}_3\text{Cl} + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{HCl}$
- $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CHCl}_3 + \text{HCl}$
- $\text{CHCl}_3 + \text{Cl}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{CCl}_4 + \text{HCl}$

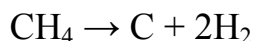
Внаслідок реакції утворюється суміш хлоропохідних метану.

Окиснення: $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 880 \text{ кДж}$.

Крекінг аланів – процес термічного розкладання вуглеводнів з утворенням сполук з більш коротким ланцюгом (утворюються алкани і алкени):



Піроліз – перетворення алканів при вищих температурах (700-1000 °С) з утворенням ацетиленових вуглеводнів, сажі або коксу, водню тощо.



Дегідрування – це реакція відщеплення водню :



Алкени

Алкени (олефіни, ненасичені вуглеводні) – це вуглеводні загальної формули C_nH_{2n} , що містять у молекулі один подвійний зв'язок.

Ненасичені вуглеводні (алкени, алкіни)

Ненасиченими називаються вуглеводні, що мають хоча б один подвійний або потрійний (кратний) карбон-карбонний зв'язок. Вуглеводні, що належать до гомологічного ряду алкенів (ненасичених вуглеводнів ряду етилену), мають один подвійний карбон-карбонний зв'язок. У їхній назві суфікс - ан замінюється на - ен.

Наприклад:

етен (етилен): $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$,

пропен (пропілен): $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_3$.

Перший представник гомологічного ряду алкенів – етилен.

Алкіни – ще один гомологічний ряд ненасичених вуглеводнів, що містять у своєму складі потрійний карбон-карбонний зв'язок $\text{--C}\equiv\text{C--}$. Загальна формула алкінів $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$.

Назви алкінів походять від назв алканів, при цьому суфікс -н замінюється на суфікс -ін.

Перший представник гомологічного ряду алкінів – ацетилен C_2H_2

Структурна формула: $\text{H--C}\equiv\text{C--H}$

Таблиця 4 – Представники гомологічних рядів алканів, алкенів, алкінів

Алкани		Алкени		Алкіни	
Назва	Формула	Назва	Формула	Назва	Формула
Етан	C_2H_6 CH_3-CH_3	Етен (етилен)	C_2H_4 $CH_2=CH_2$	Етін (ацетилен)	C_2H_2 $CH\equiv CH$
Пропан	C_3H_8 $CH_3-CH_2-CH_3$	Пропен (пропілен)	C_3H_6 $CH_2=CH-CH_3$	Пропін	C_3H_4 $CH\equiv C-CH_3$
Бутан	C_4H_{10} $CH_3-(CH_2)_2-CH_3$	Бутен-1	C_4H_8 $CH_2=CH-CH_2-CH_3$	Бутін	C_4H_6 $CH\equiv C-CH_2-CH_3$
Пентан	C_5H_{12} $CH_3-(CH_2)_3-CH_3$	Пентен-1	C_5H_{10} $CH_2=CH-(CH_2)_2-CH_3$	Пентін-1	C_5H_8 $CH\equiv C-(CH_2)_2-CH_3$

Ізомерія алкенів і алкінів

У ненасичених вуглеводнів крім ізомерії за вуглецевим кістяком з'являється новий вид ізомерії – ізомерія за положенням кратного зв'язку. Положення кратного зв'язку вказується цифрою наприкінці назви вуглеводню.

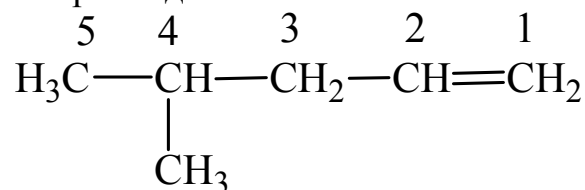
Наприклад:

$CH_2=CH-CH_2-CH_2-$ бутен-1;

$H_2C-C\equiv C-CH_2-$ бутін-2.

Рахують атоми Карбону з того боку, до якого ближче кратний зв'язок.

Наприклад:

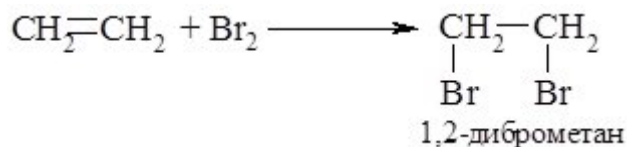


4-метилпентен-1

Алкени*Фізичні та хімічні властивості*

Перші представники вуглеводнів етиленового ряду – етен, пропен, бутен – гази, олефіни складу $C_5 - C_{18}$ – безбарвні рідини, вищі представники – тверді речовини. На відміну від алканів, алкени є високореакційноздатними сполуками. Це зумовлено наявністю в їх структурі подвійного зв'язку $C=C$. Для алкенів характерні реакції приєднання, які відбуваються з розривом p -зв'язку і утворенням двох нових простих (s -) зв'язків. Характерною особливістю вуглеводнів етиленового ряду є здатність до полімеризації, що веде до утворення високомолекулярних сполук. Алкени вступають також у реакції відновлення та окиснення.

Приєднання водню



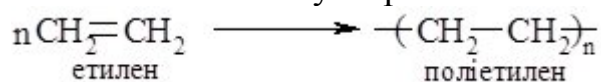
Приєднання галогеноводнів

$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{HBr} \longrightarrow \underset{\text{бромэтан}}{\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{Br}}$$
$$\begin{array}{ccccc} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}=\text{CH}_2 & + & \text{HCl} & \longrightarrow & \text{H}_3\text{C}-\underset{\text{Cl}}{\text{CH}}-\text{CH}_3 \\ \text{пропен-1} & & & & \text{2-хлорпропан} \end{array}$$
$$\text{CH}_2=\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} \underset{\text{этанол}}{\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}}$$
$$3\text{CH}_2=\text{CH}_2 + 2\text{KMnO}_4 + 4\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{CH}_2 \\ | \quad | \\ \text{OH} \quad \text{OH} \\ \text{етиленгліколь} \end{array} + 2\text{KOH} + 2\text{MnO}_2$$

Ця реакція має аналітичне значення, оскільки при її проходженні фіолетовий розчин калій перманганату знебарвлюється. Так само як і реакція з бромною водою вона є якісною на ненасичені вуглеводні.

Реакції полімеризації

Органічні сполуки з кратними зв'язками здатні сполучатись між собою з утворенням довгих ланцюгових молекул. Якщо дві молекули сполучаються між собою, то продуктом реакції є димер, якщо три – тример і т.д. Сполучення великої кількості молекул між собою веде до утворення полімеру (гр. poly – багато, meros – частина). Так молекули етилену внаслідок розриву подвійного зв'язку здатні зв'язуватись між собою з утворенням поліетилену:



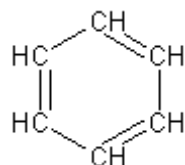
Реакцію полімеризації можна уявити як результат розриву подвійних зв'язків в молекулах ненасиченої сполуки і наступного сполучення цих молекул в одну велику молекулу.

Ароматичні вуглеводні (Арени)

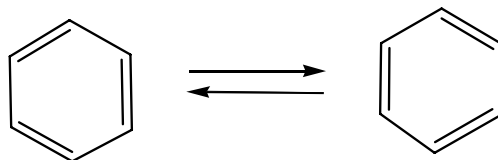
Ароматичні вуглеводні (арени) – вуглеводні, в молекулах яких міститься одне чи більше бензинових (бензольних) ядер. Таку історичну назву арени одержали через те, що перші відомі сполуки ароматичного ряду було виділено з природних запашних речовин або вони самі мали приємний запах.

Найпростішим представником аренів є бензен C_6H_6 .

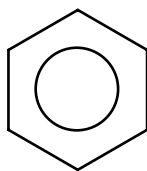
Німецький вчений А. Кекуле запропонував формулу, що найкраще відображала рівноцінність атомів Карбону:



Однак вона не пояснювала, чому бензен, маючи кратні зв'язки, за звичайних умов не вступає у реакції приєднання. Через кілька років Кекуле висунув ідею, що подвійні зв'язки не закріплені в молекулі, а постійно переміщуються від одного атома Карбону до іншого:



Подальші дослідження підтвердили рівноцінність атомів Карбону. Отже, в молекулі бензену немає простих і подвійних зв'язків. Електронна густина розподілена рівномірно, а тому всі зв'язки між атомами Карбону в молекулі бензену рівноцінні. Найточніше це відображає структурна формула у вигляді правильного шестикутника з колом усередині:



Фізичні та хімічні властивості

Бензен – легкозаймиста безбарвна рідина із специфічним запахом. Температура кипіння 80°C , температура плавлення $5,5^{\circ}\text{C}$. Бензен є отруйною речовиною. Найхарактернішими для бензену та інших аренів є реакції електрофільного заміщення.

Функціональні похідні органічних сполук

Спирти, феноли

Спирти – це органічні сполуки, до складу яких входить одна або кілька гідроксильних груп $-\text{OH}$, сполучених з вуглеводневим радикалом. Якщо гідроксильні групи $-\text{OH}$ сполучені із ароматичним ядром, то такі сполуки називаються фенолами.

Загальна формула одноатомних спиртів та фенолів, що мають у своєму складі лише одну гідроксильну групу, $\text{R} - \text{OH}$. В залежності від природи та будови радикалу R вони бувають: насиченими, ненасиченими, ароматичними тощо. Спирти можуть утворювати свої гомологічні ряди. Так, спирти насиченого ряду мають загальну формулу $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$. В залежності від кількості гідроксильних груп спирти поділяють на одноатомні (з одним гідроксилом), дво-, трьохатомні та багатоатомні. В залежності від того, з яким атомом карбону сполучена гідроксильна група, розрізняють первинні, вторинні та третинні спирти.

Назва за номенклатурою IUPAC: вуглеводень + суфікс -ол + цифра, що вказує положення групи $-\text{OH}$:

Назва за радикально-функціональною номенклатурою: назва вуглеводневого радикалу + спирт

CH_3OH	метанол	метиловий спирт
$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{OH}$	етанол	етиловий спирт
$\overset{3}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\text{CH}_2}-\overset{1}{\text{CH}_2}-\text{OH}$	пропанол –1	пропіловий спирт
$\overset{1}{\text{CH}_3}-\overset{2}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}-\overset{3}{\text{CH}_3}$	пропанол-2	ізопропіловий спирт

Фізичні та хімічні властивості

Перші 15 членів гомологічного ряду – рідини, решта – тверді речовини. Нижчі спирти мають специфічний запах, вищі – без запаху.

Спирти є дуже слабкими кислотами і реагують з активними металами з виділенням водню; окислюються до альдегідів; горять у повітрі; реагують з

органічними та неорганічними кислотами з утворенням естерів (складних ефірів); вступають в реакцію з галогеноводнями, в реакцію дегідратації.

Феноли – сполуки, в яких гідроксильні групи безпосередньо з'єднані з атомами Карбону бензенового кільця. Свою назву вони дістали від найпростішого представника – фенолу C_6H_5OH , систематична назва якого – гідроксибензен, а стара – карболова кислота. Залишок C_6H_5 називається *феніл*.

Фізичні та хімічні властивості

У чистому вигляді фенол – безбарвна кристалічна речовина ($t_{пл} = 41^0C$) з характерним «фенольним» запахом. Фенол, поступово окиснюючись, набуває рожевого забарвлення. Він малорозчинний у воді за кімнатної температури. Фенол – отруйна речовина.

Феноли, порівняно із спиртами, є сильнішими кислотами, чим пояснюється здатність фенолу, на відміну від спиртів, реагувати не тільки з металами, але й з лугами з утворенням фенолятів. Галогенування фенолу відбувається набагато легше, ніж бензену (знебарвлює бромну воду).

Альдегіди – похідні вуглеводнів, у молекулах яких міститься карбонільна (оксогрупа) група $C=O$, зв'язана хоча б з одним атомом Гідрогену та вуглеводневим залишком.

Загальна формула альдегідів **$R-CHO$** .

Карбонові кислоти – похідні вуглеводнів, що містять у своєму складі карбоксильну групу $-COOH$. Вона може бути сполучена з атомом Гідрогену (метанова кислота $H-COOH$) або з вуглеводневим залишком ($R-COOH$). За кількістю карбоксильних груп кислоти поділяють на моно-, ди-, три- та полікарбонові, а за характером вуглеводневого залишку – на насичені, ненасичені, ароматичні тощо.

Загальна формула членів гомологічного ряду насичених монокарбонових кислот **$C_nH_{2n+1}COOH$** .

Фізичні та хімічні властивості

Насичені монокарбонові кислоти – безбарвні рідини або кристалічні речовини з гострим запахом. Нижчі кислоти розчинні у воді.

Найсильніша в гомологічному ряді карбонових кислот – метанова (мурашина). Карбонові кислоти реагують з металами, основними оксидами, солями, спиртами (реакція естерифікації).

Естери – це похідні карбонових кислот, в яких атом Гідрогену карбоксильної групи заміщений вуглеводневим залишком. Вони утворюються в результаті реакції естерифікації – взаємодії карбонових кислот із спиртами.

Загальна формула естерів **$C_nH_{2n+1}COOR$** , де R – вуглеводневий залишок.

Екологічні питання

Екологічні питання хімії органічних сполук пов'язані, перш за все, з їх добуванням (нафтова, газова, вугільна промисловість), первинною переробкою (нафтопереробні заводи, газопереробні заводи та коксохімічні заводи) та їх використанням як сировини для хімічних підприємств, а також як побутового та промислового пального:

– розливи нафти при її добуванні та транспортуванні;

- спалювання супутніх газів при нафтодобуванні;
- забруднення територій, пов'язане із транспортуванням та обслуговуванням нафтових та газових магістралей;
- утворення при добуванні вугілля великих територій („териконів”), що потребують рекультивації, а також питання підтоплення відпрацьованих шахт;
- робота теплових електростанцій, що супроводжується викидом величезної кількості токсичних газів у атмосферу та накопиченням відпрацьованої золи;
- робота заводів хімічного комплексу;
- робота мільйонів двигунів внутрішнього згоряння легкових та вантажних автомобілів, що кожний день супроводжується викидом в атмосферу величезної кількості "парникових" газів: оксидів карбону (CO_2 , CO) та нітрогену (NO_x).

Ці проблеми носять глобальний характер. Глобальне потепління („парниковий ефект”) пов'язують із впливом паливно-енергетичного комплексу всіх країн світу. Для зменшення критичного значення глобального потепління (до 2°C за поточні 100 років) всі провідні країни світу повинні зменшити викиди CO_2 та інших парникових газів до 2025 року на 6-8 %.

СПИСОК ДЖЕРЕЛ

1. Романова Н. В. Загальна та неорганічна хімія: підручник / Н. В. Романова. – Київ; Ірпінь: ВТФ "Перун", 1998. – 480с.
2. Глинка Н. Л. Общая химия: учебник / Н. Л. Глинка. – Л.: Химия, 1987. – 704с.
3. Курс общей химии : учебник / [под ред. Н. В. Коровина]. – [2-е изд., перераб. и доп.]. – М.: Высш. шк., 1990. – 446с.
4. Ахметов Н. С. Общая и неорганическая химия : учебник / Н. С. Ахметов. – М.: Высш. шк., 1988. – 640 с.
5. Угай Я. А. Общая химия : учебник / Я. А. Угай. – М. : Высш. шк., 1989. – 480 с.
6. Основи загальної хімії : підручник / [В.С. Телегус та ін.]. – Львів : Світ, 2000. – 424с.
7. Кириченко В. І. Загальна хімія: навч. посіб. / В. І. Кириченко. – Київ : Вища шк., 2005. – 639 с.
8. Карапетьянц М. Х. Общая и неорганическая химия: учебник / М. Х. Карапетьянс, С. И. Дракин. – М.: Высш. шк., 1981. – 632 с.
9. Мітрясова О. П. Хімія. Загальна хімія. Хімія докільля: навч. посібник / О. П. Мітрясова. – Київ : Видавн. дім «Професіонал», 2009. – 336 с.
10. Жуков А. П. Основы металловедения и теории коррозии: учеб. / А. П. Жуков, А. И. Малахов. – М.: Высш. шк., 1991 – 168 с.
11. Хімія: навч. посіб. [Слободяник М. С. та ін.]; за ред. Слободяник М. С. – Київ : Либідь, 2003. – 352 с.
12. Джирард Дж. Е. Основы химии окружающей среды: пер. с англ. / Дж. Е. Джирард. – М.: Физматлит, 2008. – 640 с.

Навчальне видання

ПАНАЙОТОВА Тетяна Дмитрівна

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

З ДИСЦИПЛІНИ

"ХІМІЯ З ОСНОВАМИ БІОГЕОХІМІЇ"

Модуль 1

*(для студентів 1-2 курсів денної та заочної форм навчання напряму підготовки
6.040106 – Екологія, охорона навколишнього середовища та збалансоване
природокористування)*

Відповідальний за випуск *Н. В. Мокрицька*

Редактор *З. І. Зайцева*

Комп'ютерне верстання *Т. Д. Панайотова*

План 2014, поз. 47Л

Підп. до друку 08.12.2014
Друк на ризографі
Зам. №

Формат 60×84 1/16
Ум. друк. арк. 2,8
Тираж 50 пр.

Видавець і виготовлювач:

Харківський національний університет
міського господарства імені О. М. Бекетова,
вул. Революції, 12, Харків, 61002
Електронна адреса: rectorat@kname.edu.ua
Свідотство суб'єкта видавничої справи:
ДК № 4705 від 28.03.2014 р.